ZUM STUDIUM DER GATTERMANN'SCHEN ALDEHYDSYNTHESEN.

Versuche zur Übertragung auf die aliphatische Reihe.

Eugen DORRER

ZUM STUDIUM DER GATTERMANN'SCHEN ALDEHYDSYNTHESEN.

Versuche zur Übertragung auf die aliphatische Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät, Sektion II,

der

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Eugen DORRER

aus Ludwigshafen-Rhein.

Eingereicht am: 4.XI. 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde teils im Laboratorium der Universität Freiburg/Br. in der Zeit vom Oktober 1924 bis August 1925, teils im Laboratorium des Staates zu München in der Zeit vom Oktober 1925 bis August 1926 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr.Heinrich WIELAND,

möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und für die mir erwiesene wohlwollende Unterstützung aussprechen.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555022_0034

I N H A L T .

Seite

Theoretischer Teil 1

Die GATTERMANN'schen Synthesen 5

I. Die Kohlenoxyd-Methode 9

II. Die Blausäure-Methode 11

1. An Enolen: Acetessigester 11
Acetylaceton 14
2. Oxymethylenkörper: ß-Oxymethylen-γ-ketobutan 16
Oxymethylencampher . 19
3. Äthylenkörper: Styrol 19
as.-Diphenyläthylen . . . 20
Triphenyläthylen 33
Stilben 33
Cyclohexen 36

III. Die HÖSCH'sche Synthese 45

Praktischer Teil 48

I. Die Kohlenoxyd-Methode: Cyclohexen 48
Acetessigester . . 49

II Die Blausäure-Methode 50

1. An Enolen: Acetessigester 50
Acetylaceton 54
2. Oxymethylenkörper: ß-Oxymethylen-γ-ketobutan 56
Oxymethylencampher . 57
3. Äthylenkörper: as-Diphenyläthylen . . . 59
Trophenyläthylen 75
Styrol; Stilben 76
Cyclohexen 80

III. Die HÖSCH'sche Synthese: Acetessigester . . 97
Acetylaceton . . 98

Eine der wichtigsten Erkenntnisse der organischen Chemie der letzten 15 Jahre ist die Vereinheitlichung unserer Anschauungen über die Natur der Benzoldoppelbindung. Seit der Entdeckung des Verhaltens des Benzolringes schien eine unüberbrückbare Kluft zwischen den Reaktionsmöglichkeiten dieses besonders abgesättigten Ringsystems und den Bindungsverhältnissen der aliphatischen Doppelbindung zu bestehen. In den Lehrbüchern der organischen Chemie wurde ein ganz prinzipieller Unterschied zwischen den Äthylenkohlenwasserstoffen einerseits und der Doppelbindung in den Benzolkohlenwasserstoffen andererseits gemacht: man schied scharf zwischen aliphatischem und aromatischem Charakter.

Aber mehr und mehr wurden Reaktionen bekannt, die zeigten, dass man diesen prinzipiellen Unterschied nicht mehr aufrecht erhalten konnte. Es erwies sich manche Resistenz des Benzolringes olefinischen Reaktionen gegenüber als nur durch verminderte Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht. Auf der anderen Seite gelang es, typisch aromatische Reaktionen auf aliphatische Doppelbindungen auszudehnen. So zeigte es sich schliesslich, dass wir es bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur mit einem mehr oder weniger deutlichen graduellen - aber nicht mehr prinzipiellen - Unterschied der Doppelbindungen zu tun haben, graduelle Unterschiede, die sich bei den aliphatischen Doppelbindungen selbst oft noch viel deutlicher gegenseitig zeigen.[1]

---

1) BAUER, Journ.f.prakt.Chem. 72, 201 (1905).

Zu den ersteren Erkenntnissen: Übertragung aliphatischer Reaktionen auf das Benzol, gehört die glatte Addition von Halogen, wenn die antikatalytische Wirkung vorhandenen Sazerstoffs aufgehoben wird. Auch die Oxydationsgeschwindigkeit der Benzoldoppelbindung mit Permanganat konnte zu einer „aliphatischen" gesteigert werden, wenn man nicht wie bei der BAYER-schen Probe in alkalischer, sondern in saurer Lösung mit Permanganat oxydiert.[1] Weiter gibt Benzol nach HARRIES glatt ein Triozonit.[2] Auch gegen Wasserstoff bei Gegenwart von Pt und Pd verhielt sich Benzol „aliphatisch", als man vollkommen reines, thiophenfreies Benzol behandelte; es nahm rasch und vollständig sechs Atome Wasserstoff auf.[3]

Zur zweiten Erkenntnis: Übertragung aromatischer Reaktion auf aliphatische Doppelbindungen, zeigt WIELAND und Mitarbeiter[4] in einer Reihe von Untersuchungen einen vollkommenen Parallelismus bei der Nitrierung von Benzol und Äthylenkohlenwasserstoffen, zugleich auch noch sehr wichtigen Einblick in den eigentlichen Reaktionsmechanismus der Benzolsubstitution, der Anlagerung gewinnend. WIELAND vertrat auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse eine schon früher geäusserte Anlagerungstheorie der Benzolsubstituierung. Weiterhin

---

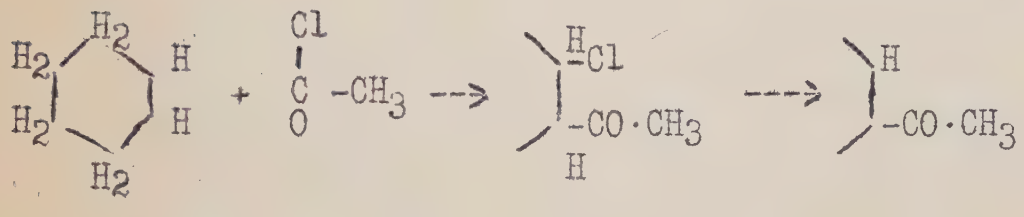
1) WIELAND, B. 45, 2612 (1912).

2) HARRIES, A. 343, 335 (1905).

3) WILLSTÄTTER u. HATT, B. 45, 1471 (1912).

4) WIELAND u. SAKELLARIOS, B. 52, 898(1919); 53, 201 (1920).
WIELAND u. RAHN, B. 54, 1771 (1921).

gelang eine Übertragung der Friedel-Craft'schen Ketonsynthese schon 1910 DARZENS[1] auf Cyclohexen, und BOESEKEN[2] brachte weiterhin neues Material bei. WIELAND und BETTAG[3] wiesen dann eindeutig nach, dass diese Reaktion der aliphatischen Doppelbindung mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid beim Cyclohexen vollkommen parallel wie beim Benzol und seinen Derivaten verläuft. Es wurde bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclohexen gemäss dem Schema:



I. II.

genau, wie bei der oben erwähnten Nitrierungstheorie primär ein Zwischenprodukt I als Anlagerungsverbindung gefasst, die dann bei Normalbedingungen der Friedel-Craft'schen Reaktion, durch die Wirkung des $AlCl_3$ bei höherer Temperatur, unter HCl-Abspaltung in das Endprodukt II, also das dem Produkt der Benzolreaktion entsprechende übergeht. Es zeigte sich, dass bei der Fr.-Cr.'schen Ketonsynthese insofern ein deutlicher gradueller Unterschied zwischen Olefin und Benzol besteht, als die aliphatische Doppelbindung viel rascher und bei viel tieferer Temperatur reagierte, dabei zugleich das

---

1) Compt.rend. 150, 707 (1910).

2) Rec.trav.chim.Pays-Bas 30, 148 (1911); 32, 184 (1913).

3) WIELAND und BETTAG, B, 55, 2246 (1922).

Primärprodukt I konservierte, während die Benzoldoppelbindung erst bei höherer Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit in Reaktion tritt. In letzterem Falle wirkt dann nicht nur diese höhere Reaktionstemperatur, sondern auch das „Stabilisationsbestreben des Benzolringsystems" für die sofortige Abspaltung des Halogenwasserstoffs gemäss I --> II, und damit zur Rückbildung der stabilsten Form des Benzolringes „mit drei Doppelbindungen".

Die Fr.-Cr.'sche Synthese mit Alkylhalogenen zeigte jedoch nach WIELAND und BETTAG bedeutend ungünstigere Bedingungen, indem hier die Anlagerung viel langsamer vorsich ging, sodass die verheerende Einwirkung des $AlCl_3$ auf die aliphatische Doppelbindung zu unerquicklichen harzigen Polymerisationsschmieren führte.

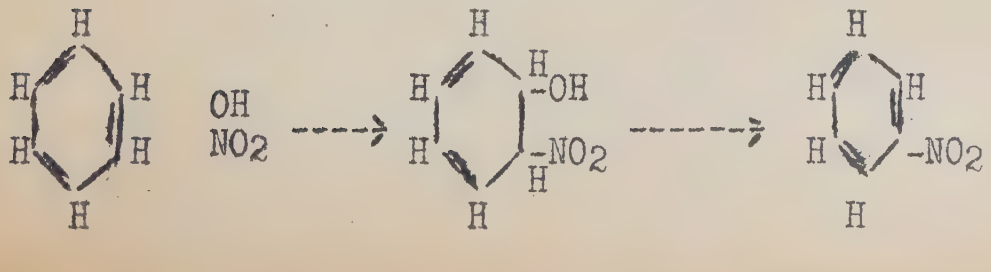
Wir haben uns nach allen diesen Ergebnissen die Substitution eines Wasserstoffatomes am Benzolkern, sei es bei der Nitrierung, sei es bei der Fr.-Cr.'schen Synthese, als vollkommen parallelen Vorgang mit dem bei der aliphatischen Doppelbindung vorzustellen:

$$(C_6H_5)_2 = C = CH_2 \xrightarrow[+HO\text{-}NO_2]{} (C_6H_5)_2 \underset{OH}{C} - \underset{NO_2}{CH_2} \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)_2 = C = \underset{NO_2}{CH}$$

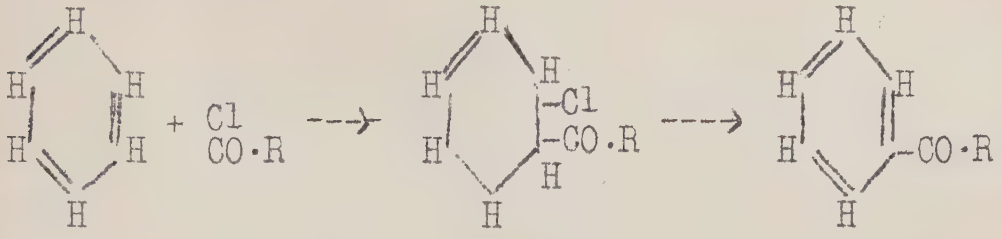
III. IV.

Beim Olefin fassbar als Primärprodukt ein Nitroäthylalkohol (III), der durch Wasserabspaltung in die ungesättigte Nitroverbindung übergeführt werden kann (IV).

Beim Benzol analog:



Bei der Fr.-Cr.'schen Reaktion haben wir das, dem oben angeschriebenen aliphatischen Schema entsprechende, beim Benzol:



Das von WIELAND und BETTAG bei der aliphatischen Doppelbindung gefundene Reaktionsbild der Fr.-Cr.'schen Synthese stellt sich als ein Wettlauf zwischen der Anlagerungsgeschwindigkeit der Halogenkomponente an die Doppelbindung und der direkten Veränderung des Äthylenkohlenwasserstoffes durch das $AlCl_3$ dar. Eine weitere Zerstörung des Endproduktes tritt dann ein, wenn nach Primäranlagerung der Halogenkomponente durch die Abspaltung des HCl wieder ein ungesättigtes Produkt gebildet wird, das dann abermals der Zerstörung durch das ACl_3 anheimfällt und verharzt wird.

Eine sehr schöne Erweiterung der Fr.-Cr.'schen Synthese fand GATTERMANN in mehreren Experimentalarbeiten.[1]

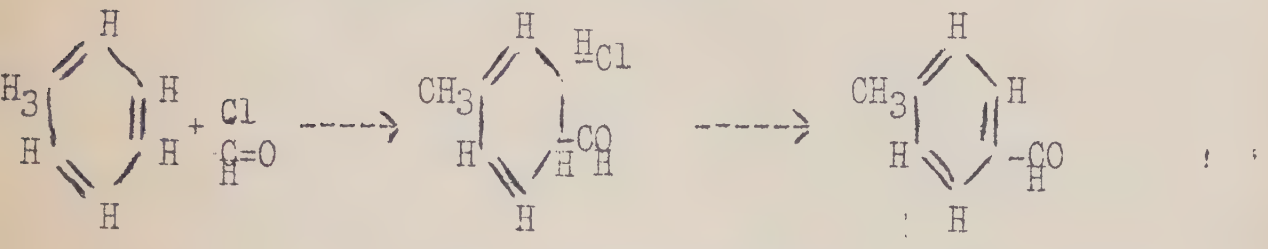
Bei Benzolkohlenwasserstoffen, wie Toluol, Xylol usw. konnte er nach der K o h l e n o x y d m e t h o d e in glatter Weise die entsprechenden Aldehyde synthetisieren.[2] Die Reaktion wird ausgeführt, indem der Kohlenwasserstoff meist direkt mit dem als Katalysator wirkenden wasserfreien Kupferchlorür gerührt wird, dass ein Gemisch

---

1) A. 244, 30 (1888); 347, 349 (1906); 357, 313 (1907).
B. 22, 1129 (1889); 30, 1622 (1897); 31, 1149; 765 (1898); 32, 278; 284; 287 (1899).

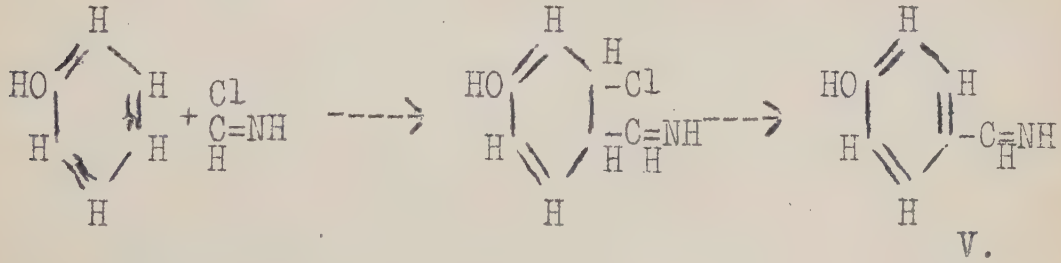
2) A. 347, 349 (1906).

von Kohlenoxyd und Salzsäure eingeleitet wird. Dieses Gasgemisch wirkt bei Gegenwart des Kupferchlorürs wie das hypothetische Ameisensäurechlorid: $O{=}C + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{Cu_2Cl_2}$ $O{=}C\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$ und lagert sich beim Zugeben von $AlCl_3$ zum Reaktionsgemisch an gemäss:[1)]



Diese Kohlenoxydmethode versagte jedoch bei der ungestörten Bindung des Benzols selbst, konnte aber hier bei Anwendung von $AlBr_3$ statt $AlCl_3$ ermöglicht werden - eine günstige Eigenschaft, die ein Arbeiten in benzolischer Verdünnung ermöglicht. Ebenso versagte diese Methode völlig bei Phenolen und Phenoläthern.

Hier konnten die entsprechenden Aldehyde erst nach Auffinden der zweiten GATTERMANN'schen Aldehydsynthese, der B l a u s ä u r e m e t h o d e auf dem Umwege über die Aldimine hergestellt werden. Diese Methode beruht auf der Beobachtung, dass ein Gemisch von wasserfreier Blausäure mit wasserfreier Salzsäure als das Formimidchlorid reagiert: $HN{=}C + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow HN{=}C\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$, das dann nach FriedelCrafts angelagert wird:



V.

---

1) Über andere Katalysatoren, als Cu_2Cl_2 vgl.:
A.KORCZYNSKI u. W.MROZINSKI, C. 1921, III, 1078.
Bull.Soc.chim. de France (4) 29, 459-62.

Die im Endeffekt entstehenden Aldimine (V) können mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden.

Diese Reaktion hat einen besonderen Vorteil: sie bietet eine Möglichkeit, für die Reaktionsfähigkeit der Ausgangssubstanz eine gewisse Stufenleiter aufzustellen. Je nachdem nämlich die Stammsubstanz leichter oder schwerer reagiert, kann man durch mannigfache Variation der Versuchsbedingungen die Reaktion ermöglichen. Hauptsächlich lassen sich drei Möglichkeiten der Reaktionsstärke erzielen:

1) in ätherischer Lösung mit HCN + HCl allein, ohne Anwesenheit eines Katalysators. (Bei besonders leicht reagierenden Substanzen: mehrwertigen Phenolen, Resorcin, Orzin usw.),
2) in ätherischer Lösung mit HCN + HCl und Chlorzink als Katalysator, (Bei freien Phenolen)
3) in Benzollösung oder ohne Lösungsmittel mit HCN + HCl und Aluminiumchlorid als Katalysator, (bei Phenoläthern).

Benzol und seine Alkylderivate reagieren wieder nicht nach dieser Methode.

Variiert man noch die Temperatur der Einwirkung, so scheint gerade diese Methode recht günstig für die Untersuchung eventueller Parallelität aliphatischer und aromatischer Bindungsverhältnisse[1].

---

1) Über weitere Untersuchungen und Verbesserungen dieser Methode: R.ADAMS, C. 1924, I, 1186; II, 1189. Ad.SONN, B. 58, 1698 (1925).

LASSAR-COHN, Aufl.1923, 440 usw.

Eine ähnliche Synthese arbeitete dann schliesslich K.HOESCH[1] aus. Es gelang ihm analog der Blausäureanlagerung GATTERMANNs, Nitrile z.B. Acetonitril mit HCl an Phenole und Phenoläther in der Imidchloridform anzulagern. Er kam in ätherischer Lösung, mit oder ohne Chlorzink zu den entsprechenden Ketiminen, die dann in die Ketone übergeführt werden: $CH_3-C\equiv N + \overset{H}{\underset{Cl}{}} \longrightarrow CH_3-C(=NH)Cl$ [2]

In der vorliegenden Arbeit sollen einige Untersuchungen über den Reaktionsverlauf dieser verschiedenen Synthesen gegeben werden, als versucht wurde verschiedene aliphatische Doppelbindungen zur Reaktion zu bringen. Es konnte wiederum der Beweis erbracht werden, dass diese typische aromatische Reaktion der Blausäureanlagerung in der Formimidchloridform, unter ev. nötiger kleiner Abänderung der Bedingungen, gleiche Ergebnisse in der aliphatischen Reihe zeitigte. Besonders stufenweise Verschiedenheit der Doppelbindung ergaben sich deutlich, dann weiterhin das mehr oder weniger starke Vortreten von Nebenreaktionen. So konnten eindeutige Einwirkungsprodukte des $AlCl_3$ auf die Olefine gefasst werden. Es konnte eine neuartige,

---

1) K.HOESCH, B. 48, 1122 (1915).

2) Neuerdings erschien eine Arbeit von STEPHENS. Journ. chem.soc. 127, 1874 (1925). Es gelang dort glatt mit $SnCl_2$ eine Anlagerung $R-C\equiv N + HCl \rightarrow R-C(=NH)Cl$ zu erzielen und so aus den Nitrilen direkt die entsprechenden Aldehyde zu gewinnen.

glatte Anlagerung von HCl an die Doppelbindung in der Kälte durch Vermittlung des $AlCl_3$ nachgewiesen werden. Ebenso ergab die Anlagerung, resp. Umlagerung des Formimidchlorides in anormaler Weise unerwartete Endprodukte. Dabei waren aber auch hier die Untersuchungen teilweise durch das Auftreten undefinierbarer Halogen- und Stickstoff-haltiger „Polymerisations"-Schmieren ziemlich erschwert.
"

D I E K O H L E N O X Y D M E T H O D E .

Wenig erfolgreich verliefen Versuche die Kohlenoxydmethode auf aliphatische Komponenten zu übertragen. Hier trat beim Cyclohexen, als dieses entsprechend der GATTERMANN'schen Vorschrift ohne Verdünnungsmittel, aber in sehr starker Eiskühlung mit dem $AlCl_3$ zusammengebracht wurde, ausschliesslich Schmierenbildung ein. Schon Cyclohexen allein reagiert unverdünnt mit $AlCl_3$ äusserst heftig und ergibt eine dickbraune, zähe Schmiere, die einen typischen angenehmen terpenartigen Geruch hat. Einen näheren Einblick in die hier eintretenden Veränderungen durch das $AlCl_3$, gewinnen wir später an Hand der Blausäureversuche. Bei dem Kohlenoxydversuch, bei dem aus dem Eiszersetzten Reaktionsgemisch ein zähflüssiges, dunkles Öl von diesem typischen Geruch isoliert wurde, konnte keine Spur eines etwa gebildeten Aldehyds nachgewiesen werden. Eine Vakuumdestillation ergab, dass es sich wohl um ein kompliziertes Gemisch handelt, da ein langsames konstantes Steigen der Temperatur festzustellen war.[1)]

---

1) Über Versuche mit $AlCl_3$ auf Kohlenwasserstoffe, siehe ZELINSKY: Brennstoffchemie, 6, 249 (1925); C 1926, I, 73. Dort ergeben Kohlenwasserstoffe beim Behandeln mit $AlCl_3$, je nach der Temperatur verschiedene, aber stets komplizierte Gemische höherer Fraktionen, über deren Natur nichts Näheres bekannt ist. Wichtig wu[illegible] dort erkannt, dass die umwandelnde Einwirkung des

Es ist anzunehmen, dass bei diesem Kohlenoxydversuch mit Cyclohexen, die Einwirkung der gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu schwach und zu langsam ist und dass die energische Einwirkung des $AlCl_3$ auf die empfindliche Äthylenbindung weit vorwiegt. Weiterhin ist beim Zusammenbringen des $AlCl_3$ mit den aliphatischen Komponenten auf äusserst energische Kühlung zu achten und der feinst gepulverte Katalysator langsam einzubringen.

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Enol, dem Acetessigester vorgenommen. Da hier Vorproben ergaben, dass sowohl das Cu_2Cl_2 in Acetessigester unlöslich ist, als auch das zwar viel resistentere Enol in unverdünnter Form dennoch gegen $AlCl_3$ ziemlich empfindlich ist, so wurde der Versuch in benzolischer Verdünnung ausgeführt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab aus 15 g angew. Acetessigester wieder 11,9 g reinst zurück. Vermeidet man eine Zerstörung des Enolkörpers durch vorsichtiges Behandeln mit dem $AlCl_3$, so findet überhaupt keine Einwirkung statt.

Für die GATTERMANN'sche Kohlenoxydmethode konnte an diesen beiden Versuchen keine aliphatische Parallele

---

$AlCl_3$ auf Kohlenwasserstoffe ganz besonders gesteigert wird, wenn zugleich Halogenwasserstoff zugegen ist. Schon GUSTAVSON, B. 14, 2119 (1881) fand, dass z.B. eine Komplexverbindung des Kohlenwasserstoffs C_4H_8 mit $AlBr_3$ zu $AlBr_3 \cdot C_4H_8$ nur bei Beteiligung von Halogenwasserstoff eintritt. Ebenso zeigte sich diese Rolle des Halogenwasserstoffs bei der Einwirkung zwischen Äthylen und $AlBr_3$. Leitet man durch eine beliebige Kohlenwasserstoffreaktion, in der sich $AlBr_3$ befindet, HBr hindurch, so verläuft die Bildung des Kohlenwasserstoffaluminiumbromides unter sonst gleichen Bedingungen um so schneller, je kräftiger der Strom von HBr ist. Dieser Versuch zeigt nach ZELINSKY auch, dass die Entstehung von Komplexverbindungen des $AlBr_3$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie $AlBr_3 \cdot C_6H_6$ zu ihrer Verwirklichung ebenfalls die Mitwirkung von HBr erfordert, und hierin zeigt sich wiederum eine Gemeinsamkeit im Verhalten aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aluminiumhalogeniden.

Bei allen unseren vorliegenden Versuchen wird so die Wirkung unseres $AlCl_3$ noch bedeutend durch die gleich-

aufgefunden werden. Jedenfalls verhalten sich die Enole wie ihre aromatischen Gegenstücke, die Phenole. Die hochempfindliche Äthylenbindung des Cyclohexens gibt keine klarliegenden Verhältnisse. - Darum wurde nach diesen beiden Versuchen die Kohlenoxydmethode verlassen.

D I E B L A U S Ä U R E M E T H O D E .

Bei der Blausäuremethode konnten die ganzen Reaktionsteilnehmer in flüssiger Phase zur Einwirkung gebracht werden und damit genaue Reaktionsbedingungen geschaffen werden. Bei den Versuchen ergab sich im allgemeinen das Zubringen der Blausäure vor dem $AlCl_3$ als vorteilhafter, weiterhin häufig längeres Einleiten der HCl vorher ebenfalls günstig, so dass das Formimidchlorid schon beim Zubringen des $AlCl_3$ gebildet war. Die erste GATTERMANN'sche Variation ohne Katalysator, desgleichen auch die mit $ZnCl_2$ in Äther blieb stets erfolglos. Ein vorsichtiges Arbeiten mit $AlCl_3$ in Benzol erwies sich mit jeweiligen kleinen Abänderungen, Temperatur, Reihenfolge des Zubringens der einzelnen Teilnehmer, Dauer der Einwirkung, als das erfolgreichste. Um unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden, andere zu isolieren, wurde auch in Schwefelkohlenstoff gearbeitet, obwohl in diesem Lösungsmittel die Blausäure unlöslich ist, - ein Grund, weshalb wohl GATTERMANN dieses im übrigen auch hier recht empfehlenswerte Lösungsmittel nie angibt.

Versuche mit Enolen.[1)]

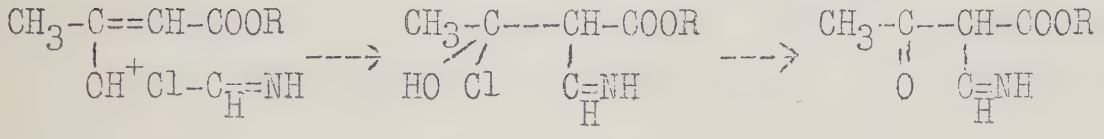
Die ersten Versuche wurden am A c e t e s - s i g e s t e r ausgeführt. In benzolischer Lösung und

---

1) WIELAND u. DOERER, B. 58, 818 (1925).

scharfer Eiskühlung wurde mit $AlCl_3$ versetzt, dann erst HCN + HCl zugegeben. Das eiszersetzte Reaktionsprodukt liess erst nach vorsichtiger Neutralisation mit kaltgesättigter Sodalösung merkliche Mengen eines basischen Produktes in den Extraktionsäther gehen. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein nach einiger Zeit zu gelblichen Kristallen erstarrendes, stickstoffhaltiges Öl. Die Untersuchung ergab, dass wir es hier mit dem den Aldiminen bei den Phenolen entsprechenden α - F o r m i m i n o a c e t e s s i g e s t e r (I) zu tun haben.

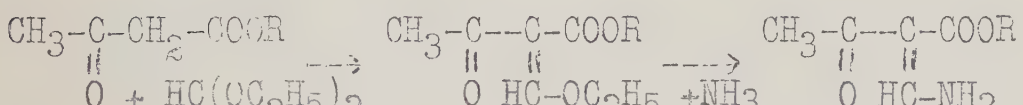
Dieser bildet sich nach dem Reaktionsschema:



I.

Isoliert wurde der so gewonnene Körper bei späteren Versuchen über sein Chlorhydrat, indem der getrocknete Ätherextrakt mit äther. HCl ausgefällt wurde. Hierbei fällt das salzsaure Salz rein weiss aus, und die Base kann dann mit Sodalösung in guter Ausbeute isoliert werden.

Der so in 50 % d.Th. auf neuartigem Wege synthetisierte Körper wurde von CLAISEN[1] erstmals aus den Alkoxymethylenverbindungen (II) durch Einwirkung von NH_3 dargestellt:



II. III.

und von ihm als Amido-methylen-acetessigester beschrieben und formuliert (III).

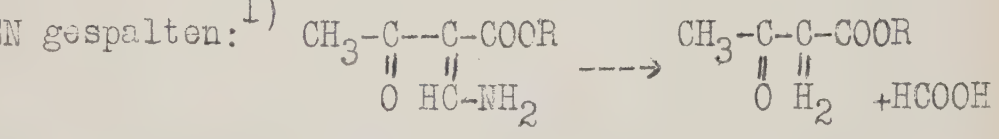
---

1) A. 297, 29 (1897).

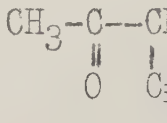
Da der gefundene Körper (I) mit dem CLAISEN'schen Produkt in jeder Hinsicht, in Reaktion, Löslichkeit, Kristallform, Kupfersalz und Verbrennung genau übereinstimmte, so ist kein Zweifel, dass wir es mit dem gleichen Produkt zu tun haben.

Als neue Eigenschaft dieser CLAISEN'schen Amidomethylenverbindung muss der deutlich basische Charakter angesehen werden, da dieser Körper ein wohlkristallisiertes salzsaures Salz bildet. Ferner ist die von CLAISEN aufgestellte, dem Anilin analoge Formulierung nicht richtig, da ein Versuch zur Diazetierung völlig ergebnislos verlief. Die CLAISEN'sche Aminomethylenformulierung (III ist nach diesen neueren Befunden wohl besser als Iminformel (I) anzuschreiben.

Die freie Base gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung, erst durch hydrolytische Spaltung durch die Wirkung der im $FeCl_3$ vorhandenen H'ionen wird der Körper nach CLAISEN gespalten:[1)]

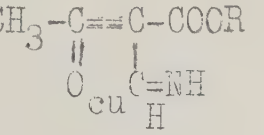


also in enolisierenden Acetessigester und gibt dann langsam Färbung. Der Körper liegt als freie Base in der Ketoform vor:



I.

Die Bildung von Salzen, z.B. des Kupfersalzes, d.h. die saure Reaktion ist dagegen zweifellos eine reine Enolreaktion und damit das Kupfersalz zu formulieren:

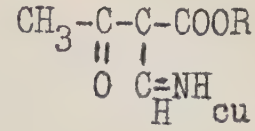


IV.

---

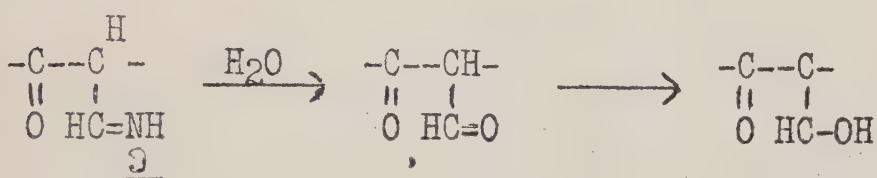
1) A. 237, 20 (1887).

Die Formulierung CLAISENs durch Ersatz eines Aminowasserstoffs (V) ist weniger befriedigend:



V.

Da die Iminogruppe (VI) durch vorsichtige Behandlung mit Säuren in die Oxymethylenverbindung (VIII) und NH_3 zerlegt wird, so ist das Endergebnis der Synthese genau das gleiche, wie bei den Phenolen: Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Aldehyd-(VII), bezw. hier durch die ß-ständige Ketogruppe bedingte tautomere Oxymethylengruppe (VIII):

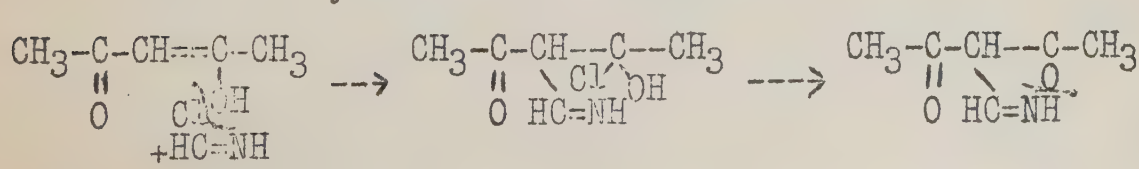


VI. VII. VIII.

Ein weiterer Versuch wurde mit einem anderen Enol, dem A c e t y l a c e t o n : $CH_3-C(=O)-C(H)=C(OH)-CH_3$ gemacht.

Das Acetylaceton erwies sich gegen $AlCl_3$ empfindlicher, sodass die Zugabe bedeutend langsamer erfolgen musste. Da sich die gebildete Iminbase als bedeutend schwerer in Äther löslich erwies, so musste im Chloroformextraktionsapparat die abgestumpfte Reaktionslösung behandelt werden. Hier konnte aber dann die freie Base direkt ohne Umweg über das salzsaure Salz rein gewonnen werden. (46 % d.Th.)

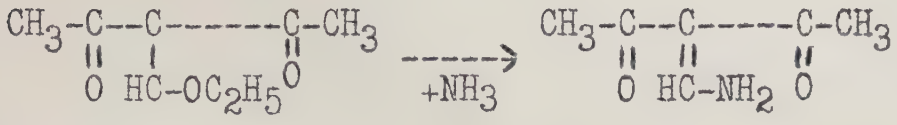
Das Produkt erwies sich, wie erwartet, als das F o r m i m i n o - a c e t y l a c e t o n (IX) und die Synthese ist aufzufassen:



IX.

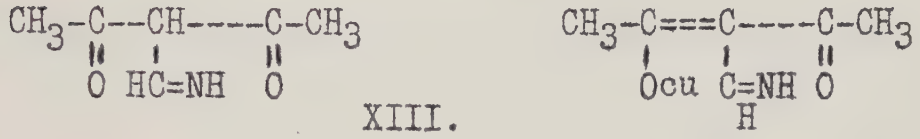
Der Körper entspricht im ganzen Verhalten wiederum ge-

nau den CLAISEN'schen Angaben[1] über das von ihm beschriebene Amido-methylen-acetylaceton (XII):



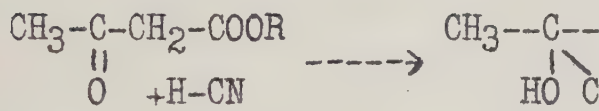
XII.

Auch hier ist wieder die Formulierung als Imin (XIII) - keine Diacotierung -, als Ketoform - keine $FeCl_3$-Reaktion - und als Enol-Kupfersalz (XIV) entgegen der CLAISEN'schen Formulierung anzuwenden.



XIII. XIV.

Im ersten Augenblick ist auffällig, dass diese Anlagerung der Blausäure so glatt verläuft, wo doch z.B. der Acetessigester in Benzollösung immerhin zu 80 % in Ketoform vorliegt.[2] Denn es wäre das Eintreten der Cyanhydrinsynthese möglich:[3]



Das Cyanhydrin wäre eine empfindliche Substanz F. 8,5° und würde leicht in die entsprechende Säure übergehen: CH_3-C(OH)(COOH)-CH_2-COOR. Bei allen Versuchen konnte vom Eintreten der Cyanhydrinsynthese nicht die geringste Andeutung aufgefunden werden.

Eine Bestätigung dieser Beobachtung finden wir bei NEF.[4] Schon GAUTIER[5] bemerkte, dass sich frischer,

---

1) A. 297, 65 ff. (1897) 2) K.H.MEYER, B. 45, 28.
3) SCHILLER, B. 18, 1038; MORRIS, J.chem.soc. 37, 6; DEMARCAY, Bull.soc.chim. 27, 120; ULTÉE, R. 28, 21.
4) NEF, A. 287, 350.
5) GAUTIER, A.chim.phys.(4) 17, 148.

reiner Acetaldehyd und wasserfreie Blausäure im Rohr auf 100° zusammen erhitzen lassen, ohne die geringste Reaktion mit einander einzugehen und NEF stellt fest: wasserfreie Blausäure reagiert gar nicht mit Aldehyden und Ketonen bei Abwesenheit von Wasser".

Diese Befunde sind also ein weiteres Glied in der Beweisreihe, dass ein grundsätzlicher Unterschied zwischen aromatischem und aliphatischem Charakter nicht besteht. Phenole und Enole verhalten sich grundsätzlich genau gleich, wenn wir sie nach GATTERMANN bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit einem Gemisch von Blausäure und Salzsäure behandeln.

Versuche mit Oxymethylenkörpern.

Entsprechend der Enolbindung mussten auch die Oxymethylenverbindungen vom Charakter des Oxymethylen-acetophenons: C_6H_5-CO-CH=CH(OH) reagieren. Diese eigentlichen Aldehyde liegen - der ß-ständigen Ketogruppe wegen - quantitativ in der Enolform als Oxymethylenverbindungen vor. Nun sind aber die einfachsten Verbindungen dieser Reihe, wie auch das oben genannte Oxymethylen-acetophenon in freiem Zustande äusserst empfindliche und zersetzliche Körper. Beständiger sind dagegen die Natriumverbindungen. Als gerade mit dem Natriumsalz obiger Verbindung ein Versuch begonnen werden sollte, erschien eine Arbeit von BENARY[1], worin die Eigenschaften der freien Oxymethylenkörper eine nähere Charakterisierung erfahren sollten.

---

1) B. 59, 108 (1926).

Laut Angaben BENARYs wurde dann das von ihm als ganz beständig beschriebene ß-Oxymethylen-γ-ketobutan[1] dargestellt: $CH_3-CO-C(OH)=CH(-CH_3)$. Auffallenderweise enthielten die Angaben BENARYs keine Ausbeutenangaben des „recht stabilen" freien Oxymethylenkörpers aus dem zuerst gewonnenen, von ihm als Na-Salz angesprochenen Körpers. Und die Ausbeuten waren äusserst minimal, stets übereinstimmend, trotz verschiedenster Darstellungsversuche, - eine überraschende „Ausbeute". Aus 75 g Äthylmethylketon konnte zwar eine „Masse des angeblichen Na-Salzes gewonnen werden - daraus aber allerhöchstens 5 g reiner freier Oxymethylenkörper. Alles übrige war in eine dunkelrote, nach Äthylmethylketon riechende Schmiere übergegangen, eine rote Schmiere, die stets der „Endzustand" aller Oxymethylenkörper ist!

Mit diesem Oxymethylenkörper wurden zwei Versuche unternommen, ohne dass es gelang ein Produkt zu identifizieren. Der eine Versuch wurde in Benzol mit $AlCl_3$ wie üblich, aber in schärfster Kühlung ausgeführt. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials ging in eine rotbraune wieder nach Äthylmethylketon riechende Schmiere über, die wohl mit den schon bei der Darstellung aufgetretenen Zerstörungsprodukten gleichartig ist.

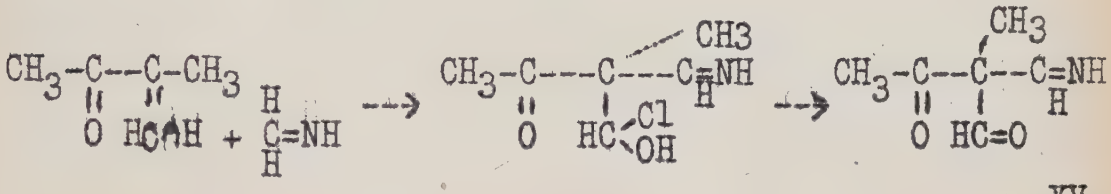
Aus dem neutralisierten N-haltigen Ätherauszug war jedoch durch vorsichtige Fällung mit äther. HCl das Salz einer Base ausgefallen (ca. 5 % vom Oxymethylenkörper). Das amorphe Salz erwies sich als ein äusserst luftempfindlicher Körper. Es zerfloss stets sofort zu rotbrauner, nach dem Keton riechender Schmiere, ein Ab-

---

1) siehe B. 59, 600 (1926); CLAISEN, A. 278, 270; DIELS, B. 49, 160 (1916).

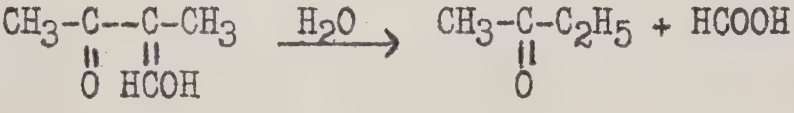
saugen war unmöglich. Aus seiner wässrigen Lösung fiel auf Zugabe von Sodalösung ein öliges Produkt aus. Die wässrige Lösung gab Farbreaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Jedoch war mit der geringen Menge empfindlicher Substanz keine Aufklärung möglich.

Wenn die Reaktion normal eingetreten wäre, so müsste ein Aldimin (XV) entstanden sein. Dieser Körper mag wohl sehr empfindlich sein:



XV.

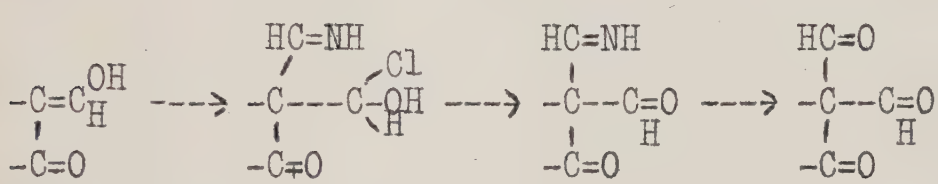
Ein zweiter Versuch - um die starke Zersetzung des Körpers durch das $AlCl_3$ zu vermeiden, wurde in Äther ohne Kondensationsmittel ausgeführt, ergab aber ein völlig N-freies öliges Produkt. Destilliert konnte aus 3 g Oxymethylen als Ausgangsmaterial aus der Schmiere 1,7 g Äthylmethylketon abgetrennt werden. Die starke HCl, wie überhaupt die Zerstörung unseres Oxymethylenkörpers ergibt stets das Äthylmethylketon:



Auffallend war bei beiden Versuchen, dass beim ersten Einleiten der HCl ins Reaktionsgemisch starke Abscheidung eines kristallinen Körpers eintrat, - der jedoch beim Einbringen des $AlCl_3$ resp. bei höherer HCl-Konzentration wieder verschwand, unter deutlicher Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Ob dann erst eine Zerstörung eines etwa gebildeten Produktes eintritt ?

Oxymethylencampher: $C_8H_{14}\begin{cases} C{=}CHOH \\ C{=}O \end{cases}$

Zuletzt wurden noch Versuche mit einem stabileren Oxymethylenkörper, dem Oxymethylencampher, unternommen. Aber auch hier konnte bei der Kürze der Zeit kein Resultat gefördert werden. Sowohl in Äther ohne Kondensationsmittel, als auch in Benzol mit $AlCl_3$ konnte eine Veränderung des Ausgangsmaterials festgestellt werden. N-haltig waren die beiden Produkte nicht. Beim $AlCl_3$-Versuch resultierte ein kristallisierbarer Körper, der zwar nicht ganz rein dargestellt wurde, aber der Verbrennung nach ev. aus einem gebildeten Aldehyd bestehen könnte:



Ob aber andererseits doch nur Veränderung des reaktionsfähigen Oxymethylenkörpers mit dem $AlCl_3$ oder der HCl vorliegt, kann noch nicht entschieden werden. Es scheint aber, dass zu ev. weiterem Studium der Oxymethylenkörper doch die komplizierteren, wie hier der Oxymethylencampher, wegen ihrer bedeutend grösseren Beständigkeit, viel geeigneter sind.

Versuche mit Äthylenbindungen.

Nach den im Verlauf der seitherigen Versuche und einiger Vorversuche mit Cyclohexen gewonnenen Erfahrungen erschien es ratsam, erstmals Versuche mit weniger aktiven aliphatischen Doppelbindungen zu machen. Am verwandtesten den Benzolverhältnissen erschien die Reihe der durch Phenylgruppen substituierten Äthylene zu sein. Fürs erste wurde das bei den Untersuchungen über die Nitrie-

rung[1] bewährte as-Diphenyläthylen behandelt. Es seien jedoch zuerst die Versuche mit dem Monophenyläthylen-Styrol vorweggenommen.

Monophenyläthylen--Styrol. $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$

Der Körper zeigt bekanntlich eine sehr starke Polymerisationstendenz und wir sehen bei ihm die nachher beim as-Diphenyläthylen genauer betrachtete Polymerisationswirkung des $AlCl_3$ ausschliesslich in den Vordergrund treten. Ein Versuch ergab keine Spur von HCN-Anlagerung, das Reaktionsprodukt war vollkommen N-frei. Aber dafür war der gesamte Kohlenwasserstoff in sein Polymeres, das Metastyrol umgewandelt worden. Das gewonnene Produkt zeigte die in der Literatur[2] angegebenen Eigenschaften und liess sich durch Destillation wieder in Styrol zurückverwandeln. - - Hier ist also das Ungesättigtsein der Doppelbindung derartig stark, dass mit der Zusammenlagerung von zwei Molekülen, entsprechend dem nachher beim as-Diphenyläthylen auftretenden Butanring, noch nicht Genüge geleistet ist, sondern es entsteht ein typisch hochpolymerer, nicht kristallisierbarer Körper.

As-Diphenyläthylen. $(C_6H_5)_2=C=CH_2$

Bei ihm werden wir einen ganz unerwarteten Reaktionsverlauf und zwei wichtige Nebenreaktionen des $AlCl_3$ feststellen können.

Ein erster Versuch wurde mit dem $AlCl_3$ in ätherischer Lösung ausgeführt, und ergab die Gesamtmenge Aus-

---

1) WIELAND u. RAHN, B. 54, 1770 (1921).

2) STOBBE, A. 371, 259 (1909); 409, 1 (1915); LEBEDEW, C. 1914, I, 1402; 1918, II, 523.

gangsmaterials unverändert zurück. Als aber der Äthylenkörper in Benzollösung mit $AlCl_3$ versetzt wurde, zeigten schon starke Halochromieerscheinungen, dass das $AlCl_3$ hier tiefer in den Molekülbau einwirkte. Die Farbe schlug zuerst in intensives Rot, um sich dann bei Einleiten der HCl in tief chromgrün zu verwandeln.

Aus den mannigfach variierten Versuchen mit dem as-Diphenyläthylen zeigte sich folgendes Ergebnis: Das eiszersetzte Reaktionsgemisch lässt schon aus stark saurer wässriger Lösung das gesamte Rohprodukt, am besten mit Chloroform, extrahieren. Ein basischer Körper, ein Imin, konnte nicht nachgewiesen werden.

Als Rohprodukt (aus 15 g D. = 13,20 g) resultierte ein braunrotes N-haltiges Öl, das nach einigem Stehen spröde, durchsichtige Kristalle abschied. Wurde dieses Rohprodukt mit abs. Alkohol verrührt, so blieb ein schwach gelblicher, beständiger, aus Alk. in grossen Kristallplatten umkristallisierbarer Körper ungelöst. Dieser erwies sich bei der Untersuchung prozentisch gleich zusammengesetzt, wie das Ausgangsmaterial und war ein Polymerisationsprodukt des as-D.-äthylens, das 1,1,3,3-T e t r a p h e n y l c y c l o b u t a n (XVI). Es hat sich unter Einwirkung des $AlCl_3$ folgendermassen gebildet:

$$(C_6H_5)_2{=}C{=}{=}CH_2 \quad \xrightarrow{AlCl_3} \quad (C_6H_5)_2{=}C{-}{-}CH_2$$
$$H_2C{=}{=}C{=}(C_6H_5)_2 \qquad\qquad H_2C{-}{-}C{=}(C_6H_5)_2 \qquad \text{XVI.}$$

In der Literatur bestand über die Polymerisationsprodukte des as-D.äthylens eine ziemliche Ungenauigkeit. So wurde ein Polymeres vom F. 108-110° von STAUDINGER[1] als 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutan angesprochen, während ein anderes nach HEPP[2] mit F. 190° angegeben wird. Nun erschien

---

1) A. 384, 85.

neuerdings eine Reihe von Arbeiten LEBEDEWs[1] über die Polymerisation derartiger Äthylenkohlenwasserstoffen. Dabei unterzieht er auch die Polymerisation des as-D.-äthylens einer näheren kritischen Betrachtung. Er polymerisierte den Körper mit conc. H_2SO_4 oder mit Floridin[2] und gewann dabei zwei Polymere, das eine vom F. 113,5°, - also wohl das STAUDINGER'sche - das auch schon HILDEBRAND[3] durch Behandeln mit Jod gewann. Diesem Polymeren gibt LEBEDEW, da es noch deutlich, wenn auch schwach, Brom aufnahm, die Formulierung eines Tetraphenylisobutylens: (XVII) $(C_6H_5)_2=C=CH-C=(C_6H_5)_2(-CH_3)$.

Das zweite von ihm gewonnene - neue Polymere schmolz bei 143°, erwies sich völlig resistent gegen Brom, Ozon und gab bei der Oxydation lediglich Benzophenon. Nach allen seinen typischen Grenzkohlenwasserstoffeigenschaften schreibt er ihm die Formel des 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutans (XVI) zu.

Das im vorliegenden Versuch gefundene Polymere erwies sich in allen seinen Eigenschaften: F., resistent gegen Brom usw. als vollkommen mit diesem zweiten Produkt LEBEDEWs übereinstimmend und hat somit Formel (XVI).

Bei den verschiedenen Versuchen konnte einheitlich festgestellt werden, dass rund 30 % des Äthylenkörpers durch das $AlCl_3$ bei niedriger Temperatur zum Cyclobutanring kondensiert wurde - ein in dieser Form neuartiger Befund. Von dem anderen Polymerisationsprodukt F. 113,5°

---

1) C. 1914, I, 1402; B. 56, 2349; C. 1923, III, 1014; C. 1925, I, 948.

2) Florida-Bleicherde, zur Ölentfärbung benutzt, ein saures Silikat.

3) Diss. Straßburg 1909.

konnte dagegen nie ein Anhaltspunkt gefunden werden. Möglicherweise liegt der Fall hier so, dass der gebildete stabile Butanring als einziger von den beiden Produkten die heftige Wirkung des $AlCl_3$ „überlebt", denn auch LEBEDEW stellte fest, dass sein Kettenprodukt F. 113,5° beim weiteren Erhitzen mit Floridin in das Cycloprodukt als dem stabilsten Endzustand jeder energischen Polymerisation des as-D.äthylens übergeht.

Es ist somit gelungen einen eindeutigen Beweis der Polymerisationswirkung des $AlCl_3$ auf Äthylenkörper zu erhalten - die hier ausschliesslich zur 4-Ringkondensation führt. Das $AlCl_3$ ist schon in der Kälte ein derartig starkes Kondensationsmittel - hier in seiner Wirkung ev. durch den Halogenwasserstoff gesteigert.

Die weitere Untersuchung des nach Abtrennung des Polymeren rückbleibenden Halg- und N-haltigen Reaktionsöles (ca. 60 % v. angew. Äthylen) erwies es als ein Gemisch mehrerer Komponenten von denen eine N-haltige genau erfasst werden und ein weiteres $AlCl_3$-Nebenprodukt wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Zur Reinigung wurde das ölige Produkt mit Wdampf destilliert, wobei rund 30 % vom angew. Äthylen als schwach gelbes, klares Öl übergingen. Dieses ergab nach mehrmaligem Vakuumfraktionieren drei Fraktionen:

I.	Kp_{10} 120 - 138°	ca. 3 %	vom ang. Äth.
II.	Kp_{10} 164 - 170°	ca. 20 %	" " "
III.	Kp_{10} 171 - 174°	ca. 4 %	" " "

Sie unterschieden sich deutlich durch ihren N-Gehalt. Wir wollen zunächst die Hauptfraktion II untersuchen. Der N-Gehalt liess auf das Eintreten von 1 N auf 1 Äthylen schliessen. Die Substanz war ein farbloses, klares Öl von charakteristischem, angenehmem Geruch und erwies sich keineswegs basisch. Anteile von Aldehyd konnte in

dieser und auch in den beiden anderen Fraktionen nicht im mindesten nachgewiesen werden. Ebenso war Fraktion II völlig Hlg-frei. Ein Oxydationsversuch mit Chromsäure ergab kein Benzophenon, ein Beweis, dass die Gruppierung $(C_6H_5)_2=C=$ unbedingt eine grundlegende Veränderung erlitten haben muss. Die Reaktion:

$$(C_6H_5)_2=C=CH_2 \xrightarrow{Cl-C(=NH)H} (C_6H_5)_2=C(Cl)-CH_2-C(=NH)H \quad \text{XVIII.} \longrightarrow (C_6H_5)_2=C(Cl)-CH_2-C(=O)H \quad \text{XIX.}$$

kann also jedenfalls nicht diesen Weg genommen haben, wenn sie überhaupt bis (XVIII) eingetreten ist. (XVIII und XIX sind in der Literatur unbekannt.)

Da die Doppelbindung des as-D.äthylens bei der Anlagerung von Brom dazu neigt, primär Br_2 aufzunehmen (XX), dann aber ohne äusseren Anlass wieder laicht HBr unter Rückbildung der Doppelbindung abspaltet: (XXI)

$$(C_6H_5)_2=C=CH_2 \xrightarrow[Br_2]{} (C_6H_5)_2=CBr-CH_2(Br) \quad \text{XX.} \xrightarrow{-HBr} (C_6H_5)_2=C=C(H)Br \quad \text{XXI.}$$

so wäre entsprechend folgendes möglich:

$$(C_6H_5)_2=C(Cl)-CH_2-C(=NH)H \quad \text{XVIII.} \xrightarrow{-HCl} (C_6H_5)_2=C=CH-C(=NH)H \quad \text{XXII.} \longrightarrow (C_6H_5)_2=CH-CH_2-C\equiv N \quad \text{XXIII.}$$

Das primär normal gebildete Produkt (XVIII) würde ebenfalls sofort HCl abspalten, in das ungesättigte Imin (XXII) übergehen, das sich jedoch möglicherweise sofort weiter in den viel stabileren, gesättigten Molekülbau eines Propionnitrils (XXIII) umlagert. - Und tatsächlich entsprechen auch die Eigenschaften der Hauptfraktion am besten einem Nitril.

Nun ist aber das oben angenommene ß-ß-Diphenylpropionsäurenitril (XXIII) in der Literatur wohl bekannt[1] und als kleine glänzende Prismen F. 100° beschrieben. Weiter müsste dieses Nitril nach den Angaben der beiden Amerikaner in die entsprechende ß-ß-Diphenylpropionsäure[2] über das Amid durch siedende KOH umgewandelt werden.- Ein Verseifungsversuch mit unserem Öl ergab aber selbst nach 9-stündigem Kochen mit KOH keine Spur einer Säure und keine nachweisbare Abspaltung von NH_3.

Erst als das Öl mit H_2SO_4 nach STÄDEL[3] energisch verseift wurde, gelang es zwar keine Säure in nennenswerter Menge, aber doch ein festes Produkt zu erhalten. Es liess sich aus P.Äther umkristallisieren, war N-haltig und erwies sich als Säureamid. Aber auch hier keine Übereinstimmung mit dem bekannten ß-ß-Diphenylpropionsäureamid.[2] Das gefundene Amid hatte den scharfen F. 103,5° jenes müsste F. 127° haben.

Dieses Amid liess sich äusserst schwer in die zugehörige Säure überführen und zwar nur nach der Methode von BOUVEAULT[4] mit $NaNO_2$. Die Ausbeute an Säure war anfangs sehr schlecht und erwies sich wieder nicht als ß-ß-Diphenylpropionsäure. Sie kristallisierte prachtvoll in schönen, genau quadratischen Tafeln vom F. 171-172°

---

1) KOHLER u. REIMER, Am. 33, 340; C. 1905, I, 1390.

2) LIEBERMANN, B. 25, 2125.

3) STÄDEL, B. 19, 1949.

4) BOUVEAULT, Bl. 9, 370; B. 28, 2783.

und konnte als die α-α-D i p h e n y l p r o p i o n - s ä u r e erkannt werden.

Die α-α-Diphenylpropionsäure (XXIV) ist bekannt,[1] ihre Struktur als α-α Säure festgelegt und wurde von BÖTTINGER durch Kondensation von Brenztraubensäure und Benzol mit H_2SO_4 dargestellt:

$$\begin{matrix} C_6H_5\text{-}H \\ C_6H_5\text{-}H \end{matrix} + O{=}C(\text{-}COOH)\text{-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (C_6H_5)_2{=}C(\text{-}COOH)\text{-}CH_3 \qquad \text{XXIV.}$$

Die Untersuchung der gefundenen Säure ergab, dass sie mit dieser α-α-Säure identisch ist, in Kristallform, Löslichkeit, F., Verbrennung. Die Säure wurde nach BÖTTINGER synthetisch dargestellt und stimmte im Misch-Smp. überein. - - Jetzt klärte sich auch die grosse Verseifungsbeständigkeit des Nitrils auf, denn durch die benachbarten zwei Phenylgruppen werden erfahrungsgemäss derartige Nitrile sehr schwer angreifbar. So gehört die Triphenylmethancarbonsäure zu den aus ihrem Nitril am schwersten erhaltbaren Säuren. - Aber auch die anfangs schlechte Säureausbeute nach dem BOUVEAULT'schen Verfahren wurde verständlich. Nach BISTRZYCKI[2] ist diese Säure wie alle tertiären Säuren - eine Beobachtung, die schon BÖTTINGER machte, aber noch falsch als CO_2-Abspaltung deutete - gegen conc. H_2SO_4 sehr empfindlich. Wird sie nämlich in conc. H_2SO_4 gelöst und über $+10^0$ erwärmt, so spaltet sie CO ab:

$$(C_6H_5)_2{=}C(\text{-}CH_3)(\text{-}COOH) \xrightarrow{-CO} (C_6H_5)_2{=}C(\text{-}CH_3)(\text{-}OH)$$

---

1) THÖRNER u. ZINCKE, B. 11, 1993; BÖTTINGER, B.14, 1595; BISTRZYCKI, B. 38, 840; ferner: A. 396, 260; C.1907, I 727; C. 1908, II, 1100; Soc. 107, 115; C.1915, I, 877.

2) B. 38, 840.

Als diese Beobachtungen bei der Verseifung des Amids verwertet wurde, in ganz scharfer Kühlung vorsichtig verseift wurde, konnte die Säure in guter Ausbeute aus dem Amid, resp. Nitril gewonnen werden.

Wir haben so experimentell folg. Reakt. vor uns:

$$(C_6H_5)_2{=}C(CN){-}CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (C_6H_5)_2{=}C(CO{-}NH_2){-}CH_3 \xrightarrow{\text{Bouveault}} (C_6H_5)_2{=}C(COOH){-}CH_3$$

XXV. XXVI. XXIV.

Das ölige Nitril (XXV), das nie ganz rein gewonnen werden konnte - nach Verbrennung lag in den reinsten Fraktionen ca. 95 % vor - , wie auch das reinst dargestellte Amid (XXVI) sind bis jetzt in der Literatur noch unbekannt.

Das Auftreten dieser α-α-Diphenylpropionsäure und damit die Bildung des α-α-Nitriles durch Anlagerung der HCN an den Äthylenkörper erschien zuerst recht unerwartet. Denn entsprechend dem „Platzmangel" müsste doch die Bildung des ß-Nitriles eher zu erwarten sein.

Rein formal entspricht unser Produkt einer einfachen HCN-Anlagerung an die Doppelbindung:

$$(C_6H_5)_2{=}C{=}{=}CH_2 + NC{-}{-}H \dashrightarrow (C_6H_5)_2{=}C(CN){-}{-}CH_3$$

Solche einfache Anlagerungen von HCN an die aliph. Doppelbindung sind in der Tat bekannt, und es läge kein Grund vor, diese einfache Erklärung in unserem Falle anzunehmen - wenn nicht gerade, und ausschliesslich das α-α-Nitril entstanden wäre.

Diese direkte HCN-Anlagerung zum Nitril gelang nur in den Fällen, wo der Doppelbindung eine Keton-, Carboxyl- oder Nitrilgruppe benachbart steht. Einige

Beispiele mögen das erläutern: CLAUS[1] an Crotonnitril:

$$CH_3-CH{=}{=}CH-CN \xrightarrow[+NC-H]{} CH_3-\underset{CN}{CH}-CH_2-CN$$

LAPWORTH[2] an Estern ungesättigter Säuren:

$$C_6H_5-CH{=}{=}C=(COOR)_2 \xrightarrow[+NC-H]{} C_6H_5-\underset{CN}{CH}-CH=(COOR)_2$$

Benzalmalonester

$$C_6H_5-CH{=}{=}C\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix} \xrightarrow[+NC-H]{} C_6H_5-\overset{CN}{C}-CH\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}$$

Phenylzimtsäurenitril --> Diphenylbernsteinsäurenitril.

$$CH_3-CH{=}{=}{=}C-COOH \xrightarrow[+NC-H]{} CH_3-\underset{CN}{CH}-\underset{CN}{CH}-COOH$$

Alkylidencyanessigsäure.

LAPWORTH studierte genauer die Verhältnisse dieser HCl-Anlagerungen und stellte eine sehr wichtige Regelmässigkeit auf: „Addition of this class of compounds is governed by the law , that the negative part of the agent is taken up at the ß-position."[2] Der negative Teil der Anlagerungskomponenten: H^+-Cl^-; H^+-CN^- usw. wird in ß-Stellung zur„störenden" Gruppe aufgenommen:

$-C^{\beta}{=}{=}{=}C^{\alpha}-CN$. Wir haben uns vorzustellen, dass in allen den oben genannten Fällen die benachbarte Nitril-, Keton- und Carboxylgruppe eine lockernden Einfluss auf die Doppelbindung ausüben, diese für HCN-Anlagerung bereit machen, aber durch ihren negativen Charakter eine Lenkung des hinzutretenden negativen Teiles in die „fernere" Stellung, die ß-Stellung hervorrufen. Diese Gesetzmässigkeit wird in allen bis jetzt bekannten Fällen verfolgt.

Wenden wir diese Erkenntnis auf unseren Fall an: Die beiden negativen Phenylgruppen müssen wir als

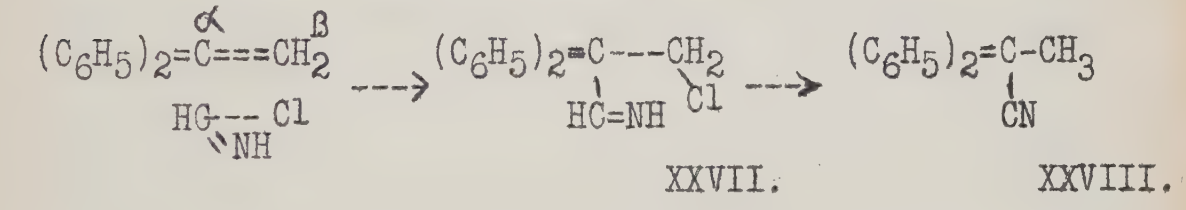
---

1) A. 191, 33 (1878). 2) P.Ch.S. 19, 189; Soc. 85, 1214 (1904); Soc. 97, 38 (1910); C. 1923, III, 1264.

Störungsgruppen entsprechend den oben genannten auffassen. Würde eine Anlagerung von HCN an unsere Doppelbindung gemäss diesen Anlagerungen stattfinden, so müssten wir das ß-ß-Diphenylpropionsäurenitril erhalten. Diese Säure konnte aber bei den Untersuchungen nicht im geringsten aufgefunden werden.

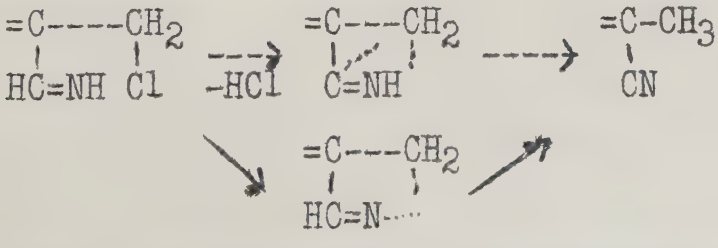
Wie ist nun die ausschliessliche Bildung des α-Nitrils zu erklären? Nehmen wir unser normales Reaktionsbild zur Hand, so lässt sich aus der erkannten Regelmässigkeit die Bildung des α-Nitrils erwarten:

Lagert sich nämlich die HCN wie sonst in Form des Formimidchlorids an, so fungiert die N-haltige Komponente als positiv, geht in α-Stellung und das negative Halogen in ß-Stellung. Dieses Primärprodukt (XXVII) geht dann in der schon beschriebenen Weise in das stabile Nitrilprodukt über (XXVIII). Wir erhalten so durch diese Betrachtungsweise auf Grund der GATTERMANN'schen Reaktion gerade den Beweis für die zuerst überraschende Nitrilbildung und damit folgendes Schema:



XXVII. XXVIII.

Was wir hier als Zwischenprodukt annehmen wollen, ist nicht zu entscheiden:



Jedenfalls ist dieser Fall ein merkwürdiges Ergebnis der GA.-Aldehydsynthese.- - Vielleicht wäre es auch möglich, bei ganz vorsichtigem Arbeiten in schärfster Kälte - die Reaktionsgemische wurden in den vorliegenden Versuchen

immer noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen - das primäre Hlg-haltige Produkt (XXVII) zu fassen und aus diesem Aldimin den Aldehyd darzustellen:

$$(C_6H_5)_2{=}C(HC{=}NH)\text{---}CH_2\cdot Cl \longrightarrow (C_6H_5)_2{=}C(HC{=}O)\text{--}CH_2\cdot Cl$$

XXVII.

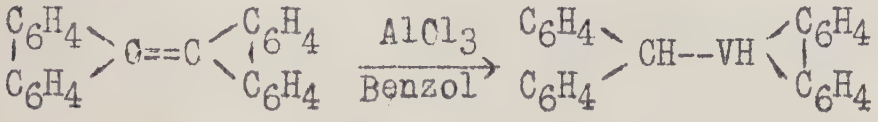
Das $AlCl_3$ wird in diesem Falle die Abspaltung der HCl ähnlich leicht erzielen, wie beim Benzolring, da wir sahen, dass das as.-D.äthylen ebenfalls schon dieses „Stabilisationsbestreben" der Doppelbindung besitzt.

Wie sehen, dass gerade die Bildung der α - α-Säure ein zwingender Beweis für das primäre Eintreten der normalen GA.-Reaktion ist, und gegen die sonst rein formal mögliche einfache HCN-Anlagerung spricht. Auch bei typischen Äthylenbindungen tritt somit diese aromatische Reaktion ein, nur dass die besonderen Spannungsbedingungen hier ein ganz neuartiges Bild ergeben: Bildung eines Nitrils aus dem Aldimin.

Weiterhin wurde der Ölvorlauf Kp_{10} 120-138° (s.S.23) einer näheren Betrachtung unterzogen. Wie schon vorhin bemerkt, hatte sich bei der wiederholten Fraktionierung des wd.-destillierten Rohproduktes ein Destillationssprung 138-164° ergeben und die niedrige Fraktion hatte sich als ziemlich nitrilfrei erwiesen. Der Kp dieses auch Hlg-freien Öles liegt in der Nähe des as -D.äthylens, war gegen das Nitril bedeutend dünnflüssiger und gesättigt, musste nach allen seinen Eigenschaften als Kohlenwasserstoff angesprochen werden. Eine Verbrennung (s. Ber. im exper.Teil) ergab, dass es sich um das as -Diphenyläthan Kp_{12} 136° $C_{14}H_{14}$ (XXIX) handeln muß. Wir haben dann als weitere Nebenreaktion des $AlCl_3$ eine Hydrierung unseres Äthylenkohlenwasserstoffs anzunehmen:

$$(C_6H_5)_2{=}C{=}{=}CH_2 \xrightarrow[+2H]{AlCl_3} (C_6H_5)_2{=}CH{-}{-}CH_3 \qquad \text{XXIX.}$$

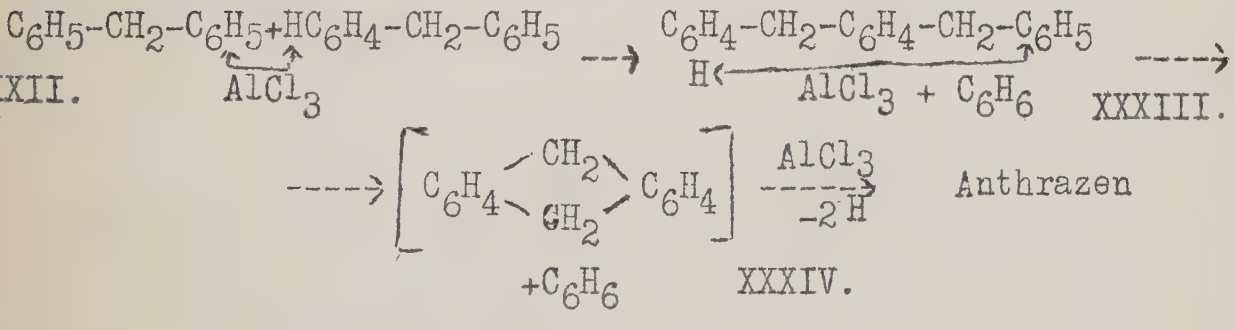
Solche Reduktionswirkungen sind neuerdings bekannt geworden[1]. PUMMERER und BINAPFL[2] fanden, dass Dibiphenyläthen (XXX) durch $AlCl_3$ in scharf getrocknetem Benzol bei Zimmertemp. in Dibiphenyläthan verwandelt wird:



XXX. XXXI.

Ebenso stellt PUMMERER fest, dass Azobenzol schon in 3/4 Stunden bei Normaltemp. zu 18 % zu Hydrazobenzol hydriert wird, ebenfalls durch Stehen mit $AlCl_3$ in scharf getrocknetem Benzol. Dies sind aber Reaktionsbedingungen, die auch in unserem Falle erfüllt sind.

Eine Vorstellung von dieser überraschenden Reduktionskraft des $AlCl_3$ gewinnen wir nach SCHOLL und SEER[3]. Sie beschreiben, daß Diphenylmethan (XXXII) bei gewöhnlicher Temperatur mit $AlCl_3$ unter Bildung von Benzol und Anthrazen reagiert und stellen nach ihrer Reaktion eine Erklärung für das Auftreten freien Wasserstoffes auf:



XXXIV.

---

1) HOUBEN-WEYL, Aufl. 1925, II, 395; 420.

2) B. 54, 2775.

3) B. 55, 330; RADZIEWANOWSKY, B. 27, 3236.

Es tritt bei dieser Reaktion Produkt(XXXIII) fassbar auf und SCHOLL nimmt als wahrscheinlichstes Zwischenprodukt das Dihydroanthrazen (XXXIV) an. Aus diesem werden durch das $AlCl_3$ zwei H-Atome unter Bildung des Anthrazens herausgeschlagen. Jedenfalls haben wir eine Ablösung aromatisch gebundenen Wasserstoffs unter Bildung komplizierterer H-ärmerer Kondensationsprodukte vor uns. Dieser abgelöste Wasserstoff hydriert dann andere etwa vorhandene Reaktionsteilnehmer.

Möglicherweise wird ähnlich aus abs. trockenem Benzol oder in unserem Falle aus einem anderen Molekül des Diphenyläthylenkörpers unter Kondensation Wasserstoff frei, der dann ein anderes Molekül Äthylen zum Äthan hydriert. Das $AlCl_3$ wirkt somit auf der einen Seite dehydrierend, um auf der anderen die beobachteten Hydrierungen auszuführen.[1)]

Der letzte Anteil der Hlg.- und noch schwach N-haltigen Schmiereprodukte (ca. 30 % v. angew. Diphaeth.) wurde nur oberflächlich untersucht und mag aus geringen Anteilen von Nitril, hauptsächlich aber aus mehr oder weniger komplizierten Kondensations- und Hlg.-Einwirkungsprodukten bestehen. Ein Aldehyd oder Imin liegt auch hier nicht vor.

Das Ergebnis der Untersuchungen am as-D.äthylen sind somit zwei Hauptreaktionen: rund 30 % werden glatt polymerisiert, ca. 20-25 % lagert HCN an, ein kleiner Teil wird schliesslich hydriert und die restlichen 30 % ergeben die unliebsame Schmierenbildung.

---

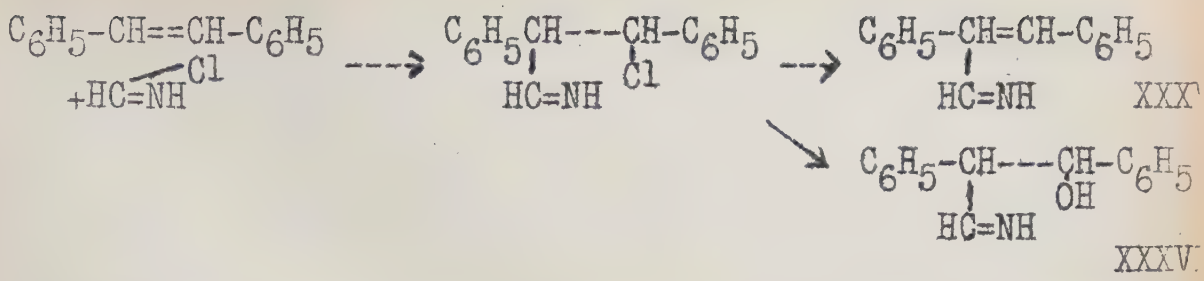
1) nach SCHAARSCHMIDT, B. 58, 1914 (1925) entsteht aus Triphenylmethan + $AlCl_3$ wahrscheinlich Anthrazen.

Triphenyläthylen $(C_6H_5)_2=C=CH\cdot C_6H_5$

Beim Triphenyläthylen ist die Doppelbindung des Äthylens durch die drei Phenylgruppen bedeutend inaktiver als beim vorigen Körper. Es war so eine viel geringere Polymerisationsneigung und grössere Reaktionsträgheit zu erwarten. Und tatsächlich ergab ein Versuch unter unseren Reaktionsbedingungen mit HCN + HCL + $AlCl_3$ die Gesamtmenge des eingebrachten Triphenyläthylens wieder unverändert zurück. Zwar vermag, den nachher noch zu erwähnenden starken Halochromieerscheinungen nach zu schliessen, das $AlCl_3$ mit dem Triphenyläthylenkörper eine Bindung einzugehen - wie Schichttrennung des Gemisches beweist - , aber die Auflockerung geht nicht so weit, tiefere Veränderungen eintreten zu lassen. Denn bei der Zersetzung mit Wasser zerfällt die Komplexverbindung unter Rückbildung des Äthylenkohlenwasserstoffes.

Symm. Diphenyläthylen--Stilben $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$.

Der vierte verwandte Äthylenkörper, das Stilben, wurde ebenfalls noch kurz untersucht. Reaktion trat erst ein, nachdem das Gemisch auf 30° angewärmt wurde. Es konnte in geringer Ausbeute - es wurden im ganzen nur zwei Versuche angesetzt - ein N-haltiger Körper gewonnen werden, der deutliche basische Eigenschaften aufwies. Es konnte eine Hlg.-freie Base isoliert werden, jedoch leider nie analysenrein und in ungenügender Menge. Eine Analyse ergab wiederum das Verhältnis 1 N : 1 Khlwst. Ob wir es aber hier mit Base (XXXV) oder (XXXVI) zu tun haben, liess sich nicht entscheiden, ebenso verlief eine Spaltung in Aldehyd nur undeutlich:



Es trat beim Verkochen mit H_2SO_4 oder HCl zwar phenylacetaldehydartiger Geruch und Rötung von fuchsinschwefliger Sre. auf, aber ein eindeutiges Resultat konnte nicht gefunden werden.

Der grösste Teil des Stilbenproduktes (90 %) war wiederum völlig N-frei und hatte prozentisch die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Kristallform Misch-Sm. und sonstige Eigenschaften - gesättigt - erwiesen es als nicht mit dem Ausgangskörper identisch. Leider konnte aber in der Kürze der Zeit keine Strukturbestimmung vorgenommen werden. Ein Oxydationsversuch mit Chromsäure ergab keine Aufklärung. Der schön kristallisierende Körper gab keinen scharfen Sm., ist weder das bekannte[1] Isostilben, noch das beschriebene dimolekulare Stilben, noch Phenanthren. Der Sm. würde ev. für das Anthrazen - Dihydrid (XXXVII) F. 107-108° sprechen:

XXXVII.

Möglicherweise könnte aber auch ein dem Stilben-Schema entsprechendes Cyclobutanringprodukt gebildet sein. Die Substanz ist gegen Chromsäure ziemlich beständig, gesättigt und bei Atm.-Druck destillationsbeständig.

Das Studium der Polymerisationsliteratur ergibt, dass derartige Veränderungen häufig recht kompliziert sind

---

1) siehe BEILSTEIN.

und mannigfache, unklare Ergebnisse zeitigen. Auch beim Stilben liegen die Verhältnisse sehr undeutlich und über die Strukturen der verschiedenen Produkte ist noch nicht viel bekannt.

SCHOLL und SCHWARZER[1] behandelten Stilben eine Stunde lang in sied. CS_2 mit $AlCl_3$. Dabei resultierte ebenfalls ein Polymeres, wahrscheinlich Trimeres, vom F. 163°. Über seine Struktur, seine Oxydation konnte aber von SCHOLL keine Aufklärung gefunden werden. Doch ist es dem von GIAMIZIAN[2] beschriebenen Photodimeren vom gleichen Sm. nicht identisch. Das erstere ist nicht kristallisierbar, jedoch das letztere. - - Auch beim Stilben eine ganz in den Vordergrund tretende reine „Selbstveränderung", in geringerem Masse eine ev. noch zu untersuchende Reaktion mit HCN.

Halochromieerscheinungen.

Bei allen diesen Phenyläthylenkörpern trat beim Einbringen des $AlCl_3$ zum Reaktionsgemisch eine ganz auffällige Halochromie auf, die dann beim Zersetzen der Al-Komplexverbindung verschwand, resp. im Farbton umschlug. Es konnte folgende Reihenfolge der Farbintensität festgestellt werden:

Monophenyläthylen	:	rot
as-Diphenyläthylen	:	rot ----- chromgrün
Triphenyläthylen	:	tiefchromgrün
symm-Diphenyläthylen	:	orange

Es wäre hier ganz entsprechend den übrigen bekannten Halochromieerscheinungen eine Vertiefung der Farbe eingetreten, je mehr und je enger Phenylgruppen im Molekül vorhanden sind. Auffällig war beim as-D.äthylen, dass beim vorsichtigen Zubringen des $AlCl_3$ in scharfer Kühlung

---

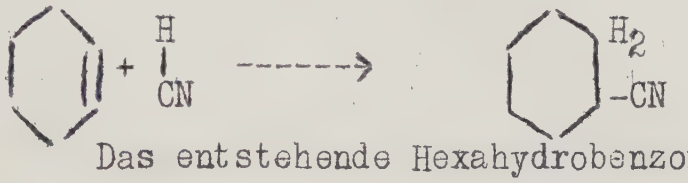
1) B. 55, 326. 2) B. 35, 4129 (1902).

tiefrote Farbe auftrat, die bei Zugabe der HCN oder Einleiten von HCl sofort in chromgrün umschlug. Das Stilben nahm eine Sonderstellung ein, indem bei ihm Färbung erst beim Erwärmen auf 30° eintrat und seine Farbe aus dem Rahmen der übrigen Reihenfolge herausfiel.

Cyclohexen C_6H_{10} .

Gleich die ersten Versuche mit Cyclohexen ergaben ein unerfreuliches Bild, es schien undefinierbare Schmierenbildung einzutreten, jedenfalls aber keine der seither beobachteten Anlagerungen. Ein Versuch mit $ZnCl_2$, ein anderer mit $AlCl_3$ in Äther schlug fehl, jedesmal konnten wieder beträchtliche Mengen Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. Die Versuche mit $AlCl_3$ in Benzol wurden aber dann erfolgreicher, es gelang die Schmiere aufzuarbeiten. Zur Sicherheit wurde vor dem Einbringen des $AlCl_3$ das Reaktionsgemisch jedesmal mit HCl gesättigt. Jetzt zeigte sich das Cyclohexen quantitativ verändert. Auch hier kam stets das gesamte Rohprodukt aus der sauren Lösung heraus, am besten in Benzol und Chloroform. Das erste Rohprodukt hatte wiederum intensiven Geruch nach dem terpentinartig riechenden Körper, wie bei den Kohlenoxydversuchen, aber einen starken N- und Hlg-Gehalt. Auffallenderweise erschien dieser Hlg-Gehalt teils ionogen, in frischeren Produkten geringer als in älteren. Es musste fernerhin eine schwache Base vorhanden sein, bei längerem Stehen löste sich das Produkt nicht mehr in Benzol. Weiter trat ein intensiver Geruch nach einer sehr starken Base auf, wenn das Produkt zuerst mit HCl, dann mit NaOH gekocht wurde, kurz es erschien als ein vielgestaltiges Gemisch verschiedenster Körper.

Eine direkte Vak.-Destillation misslang, da sich die Substanz schon bei 100° zu zersetzen schien, und ohne konst. Sd. eine erstarrende, ionogenes Hlg enthaltende Schmiere überging. Es musste sich also irgend ein Salz durch innermolekulare Umlagerung bei der Destillation bilden. Auch erwies es sich schon hier, dass eine nennenswerte Nitrilbildung nicht eingetreten war, ein Ergebnis, das später noch sicherer bestätigt werden konnte.



XXXVIII.

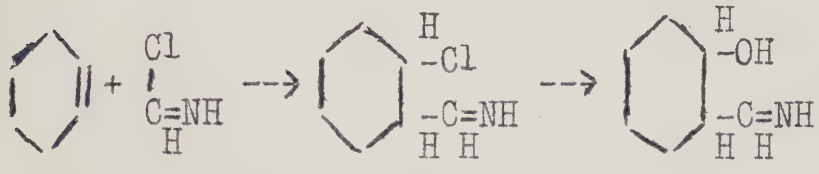
Das entstehende Hexahydrobenzonitril (XXXVIII)[1] hätte den Kp_{16} 75-77° haben müssen. Auch ein Ausschütteln des Rohproduktes aus Bzl mit Sodalösung ergab kein Hlg-freies Produkt, ebenso ein Auszug mit verd. HCl beim alkalisch machen nur ungenügende Mengen einer Base. Die Behandlung mit Methylalk. KOH erbrachte zwar wieder kein Hlg-freies Produkt, aber schien doch das der Destillation hinderliche, umlagerungsfähige Hlg wegzuschaffen. Denn jetzt gelang eine Vak.-Destillation. Immerhin blieb stets ca. 50 % des eingebrachten Cyclohexens als nicht destillierbare, teilweise zersetzte, Hlg-haltige Schmiere zurück.

Bei der Vak.-Destillation wurde eine Hauptmenge vom Kp_{10} 50-139° als farbloses Öl gewonnen. Besonders die höheren dickflüssigeren Anteile hatten einen starken, typisch nitrilartigen Geruch. Der Vorlauf bei Normaldruck Kp 42-82° (Methylalk. + Bzl) roch stark nach NH_3 und basisch - wir werden später eine Erklärung finden. Mehrmaliges Wiederfraktionieren der Vak.-Hauptfraktion ergab eine Halogen-freie, nitrilartig riechende Ölmenge vom Kp_{10} 138-141°. Verbrennungen zeigten ungefähr das Ver-

---

1) Cr. 155, 45; C. 1911, I, 1045; 1912, II, 1024; 1916, I, 52.

hältnis 1 N : 1 Cyclohexen, doch war das Öl auf diese Weise nie ganz analysenrein zu erhalten. Die Werte stimmten ungefähr auf die Formel $C_7H_{13}ON$. Die Eigenschaften: schwachbasisch - bildete es doch mit äther. HCl ein zerfliessliches, halböliges Chlorhydrat - und die Behandlung mit 20 proz. HCl, die das Öl in eine typisch primäre, starke Aminbase verwandelte - liessen auf ein ganz unerwartetes Produkt schliessen. Jedenfalls war keine der seitherigen Reaktionen eingetreten, weder war ein Aldimin (XXXIX) oder (XL):

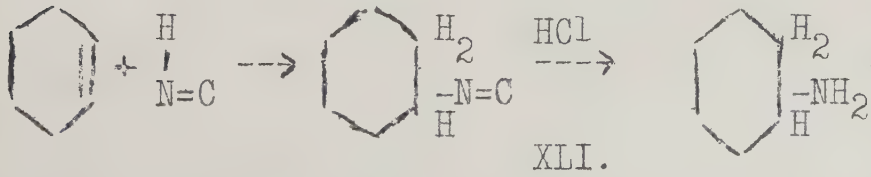


XXXIX. XL.

noch das oben erwähnte Nitril (XXXVIII) gebildet worden.

Eine endgültige Entscheidung brachte dann die Darstellung der starken aliphatischen Base aus dem Chlorhydrat. Diese äusserst starke Base destillierte bei Normaldruck Kp_{714} 130-132°, zog begierig CO_2 aus der Luft an, und erwies sich als C y c l o h e x y l a m i n [1] (Kp_{768} 134°). Mit dem Chlorhydrat dieser Base stimmte auch unser Produkt im Sm. überein. Es wurde dann synth. Cyclohexylamin-chlorhydrat, wie auch die Benzoylverbindungen im Misch-Sm. übereinstimmend gefunden, ebenso Hlg-Bestimmung usw. - Wiederum ein durchaus unerwartetes Endresultat der HCN-Einwirkung.

Wie konnte sich das vollzogen haben:

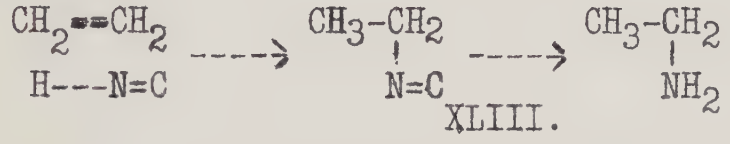


XLI. XLII.

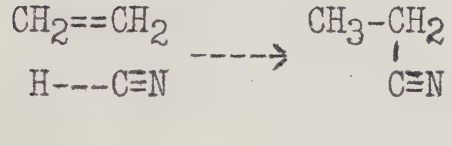
---

1) BAYER, A. 278, 103; MARKOWNIKOFF, A. 302, 22 u.a.

Eine solche direkte HCN-Anlagerung in der Iminform zum Isonitril (XLI) könnte nach neueren, zwar sehr kurzen Angaben zweier Italiener, FRANCESCONI und CIURLO[1] eingetregen sein. Diese fanden, dass Gemische von Äthylen und HCN, der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen ausgesetzt, miteinander reagieren. Als Hauptprodukt konnte Äthylcarbylamin (XLIII) durch Spaltung nachgewiesen werden. Nebenher bildete sich aber gleichfalls Propionnitril (XLIV):



XLIII.



LXIV.

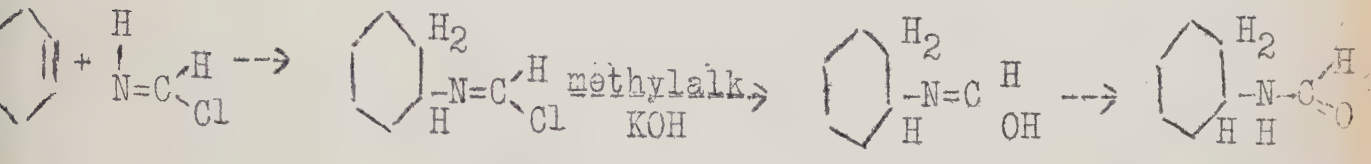
Unter dem kondensierenden Einfluss des $AlCl_3$ kann eine solche einfache Reaktion in unserem Falle nicht eingetreten sein: Erstens liegt zweifellos beim Einbringen des $AlCl_3$ die HCN durch die Sättigung mit HCl nicht mehr in freier Form vor. Zweitens ist das Rohprodukt stark Hlg-haltig, lässt sich nicht destillieren, es muss erst Hlg-Abspaltung eingetreten sein, um eine glatte Cyclohexylaminbildung zu ermöglichen. (Das nicht dehalogenierte Rohprodukt ergab bei einer HCl-Behandlung nur ungenügend Cyclohexylaminbase.) Weiter ist unser Rohprodukt, aus dem wir die Cyclohexylaminbase durch „Umlagerung" gewinnen, deutlich eine schwache Base, was das Isonitril nicht sein würde und seine Struktur konnte festgelegt werden.

---

1) G. 33, 326; 33, 521 (1923); C. 1923, III, 1264, 1007.

Als es nämlich durch eine nachher zu besprechende Abänderung der Versuchsbedinungen gelang, das Öl vom seitherigen Kp_{10} 138-141° vollkommen analysenrein vom Kp_{10} 140-141° darzustellen, konnte dieser Körper als das N-Formylcyclohexylamin: C_6H_{11}-NH-C$\langle^{O}_{H}$ (XLVII) bestimmt und kristallisiert erhalten werden. Ebenso wurde die Abspaltung der Ameisensäure bei der HCl-Behandlung nachgewiesen.

Wir haben uns dann die Anlagerung der HCN an die Cyclohexendoppelbindung so vorzustellen:



XLV. XLVI. XLVII

Das gebildete Formimidchlorid wird - entsprechend der HN=C-Anlagerung FRANCESCONIs und CIURLOs in anormaler Form an die Doppelbindung angelagert. Es resultiert (XLV) als sich bei höherer Temperatur zersetzendes N-Cyclohexylformimidchlorid.[1] Dieses ersetzt beim Stehen in nicht abs. trockenem Bzl (daher die oben erwähnten „Alterungen"), besser aber durch methylalk. KOH, sein Hlg durch die OH-Gruppe, bildet intermediär (XLVI), das sich jedoch sofort zum N-Formylcyclohexylamin (XLVII) vom F. 36-39° umlagert. Dieses ist eine schwache Base, schön kristallisierend und sehr hygroskopisch, destillierbar im Vakuum und

---

1) Dies ist wahrscheinlich das in das saure Bzl gehende Produkt, das sich dann beim Versuch 7 (siehe experimenteller Teil) nachweislich in Bzl- und P.Ä.-unlösliches, wasserempfindliches Produkt umlagert.

spaltet bei Behandlung mit 20 proz. HCl sofort Ameisensäure ab und bildet dabei Cyclohexylamin (XLVIII):

XLVII. XLVIII.

Diese anormale Reaktion ist das Hauptprodukt der HCN-Einwirkung. Es konnte an reinstem Formylkörper 18 % d.Th. aus dem angew. Cyclohexen isoliert werden.

Zwei weitere N-haltige Basen konnten bei einem anderen Versuch aufgefunden werden, leider in geringer Menge,und waren so nicht analysenrein zu gewinnen. Wurde nämlich das aus Bzl gekommene Rohprodukt mit abs.Ä. verrieben, so blieb ein empfindlicher Körper als erstarrende Schmiere ungelöst. Diese gab beim Behandeln mit Wasser zwei verschiedene Basen: B und C, eine sehr schwache und eine etwas stärkere in geringer Ausbeute. Grösstenteils ging sie jedoch in das normale ätherlösliche Reaktionsgemisch über. Beide Basen isoliert waren feste Substanzen und sind keine Zwischenprodukte unseres Formylkörpers, denn sie konnten nicht in denselben übergeführt werden. Eine Verbrennung der schwächeren Base B gab keinen Anhalt für ein Formulierung, sie erwies sich immer noch nicht analysenrein. Doch ist auch hier das Verhältnis 1 N : 1 Cyclohexen. Base B und C unterschieden sich deutlich in Basizität und Sm., die erstere ist eine sehr schwache, ziemlich sauber isolierbare feste Base, enthielt aber immer noch Hlg-Spuren. Die zweite ist stärker, ebenfalls fest, war aber schlecht isolierbar und nicht rein darzustellen.

Möglicherweise sind es kompliziertere Einwirkungsprodukte der HCN, denn einfachere Imide scheinen sie nicht zu sein, da sie gegen 20 proz. HCl kochbeständig waren. Wichtig ist ihre Existenz deswegen, weil sie uns eine Andeutung noch weiterer HCN-Reaktionsmöglichkeiten geben.

Ausser diesen N-Produkten ergaben sich wiederum Nebenreaktionen, die eine neue Einwirkung und Katalyse des $AlCl_3$ auffinden liessen. Als nämlich die Ölmengen des Formylkörpers in der 20 proz. HCl zum Cyclohexylamin verseift wurden, erschien je nach dem Reinheitsgrad der Formylfraktionen eine grössere oder kleinere Menge farblosen Öles ungelöst. Dieses Öl war glatt wasserdampfflüchtig. Die niederen Formylfraktionen Kp_{10} 100-130° hatten mehr von diesem Öl, als die reinsten Fraktionen Kp_{10} 139-141°, die sich fast restlos in der HCl lösten. Als dann einmal die gesamte Fraktion Kp_{10} 117-141° mit HCl verkocht und die HCl-Lösung wd-destilliert wurde, ging eine beträchtliche Menge (30 %) als farbloses Öl über. Dieses nochmals fraktioniert ergab reinstes P h e n y l c y c l o h e x a n [1] vom Kp_{10} 105-106°. Es ist ein scharf aromatisch, terpenartig (siehe den stets beobachteten Geruch der Cyclohexenprodukte) angenehm riechendes klares Öl. Der Kwst. liess sich auch bei Normaldruck glatt destillieren. Verbr. und alle Eigenschaften bewiesen seine Natur. KURSANOFF[2] stellte diesen Kwst. aus Chlorcyclohexan und

---

1) SABATIER, C. r. 154, 1390; C. 1912, II, 191; EIJKMAN, C. 1903, II, 989; MEERWEIN, A. 419, 121; C. 1920, I, 157.

2) KURSANOFF, A. 318, 312 (1901).

Benzol nach FRIEDEL-CRAFTS her. Das Chlorcyclohexan gewann er durch Chlorieren von Cyclohexan:

XLIX.

Ob sich nun in unserem Versuch das Phenylcyclohexan direkt gebildet hatte: $C_6H_{10} + H \cdot C_6H_5 \; \bar{A}l\bar{C}l_3^- \; C_6H_{11}\text{-}C_6H_5$ oder ob primär Anlagerung von HCl an das Cyclohexen stattfand und dann die KURSANOFF'sche FR.-CR.-Synthese eintrat, liess sich so nicht entscheiden. Jedenfalls hatte beim Cyclohexenversuch sogar das Lösungsbenzol mit eingegriffen und weitere Komplikation geschaffen.

Den Beweis für eine Formulierung über das Chlorcyclohexan erbrachte schliesslich ein Versuch in CS_2. Und hier konnte dann tatsächlich mindestens 25 % des Cyclohexens als reinstes C h l o r c y c l o h e x a n Kp_{715} 140-142° isoliert werden. Dieses Chlorcyclohexan entsteht also primär und geht dann beim Stehen auf Zimmertemperatur in das Phenylcyclohexan über.

Wir haben so eine wichtige Reaktion:

eine glatte Anlagerung von Hlg-Wasserstoff an die Doppelbindung in der Kälte erzielt. Wohl gelang es neuerdings BERL und RITTER[1] HCl an Äthylen anzulagern, wenn diese Gase gemeinsam über Glasstückchen, auf denen $AlCl_3$ niedergeschlagen war, geleitet wurden. Aber diese Reaktion voll-

---

1) B. 57, 95 (1924).

zog sich erst bei einer Temperatur von 100-200°. In unserem, somit neuartigem Falle gelang es aber glatt HCl in Lösung von Bzl oder CS_2 bei starker Eis-Kochsalzkühlung (der letzte Versuch in CS_2 wurde bis zur Eiszersetzung in schärfster Eis-Kochsalzkühlung ausgeführt) an Cyclohexen anzulagern!

Eine orientierende Untersuchung der auch im Hochvakuum (1 mm) bis Badtemp. 300° nicht flüchtigen Schmiererückstände ergab, dass in diesen beim Normalversuch, d.h. beim direkten Behandeln des Rohproduktes mit alk. KOH, die Base B vorhanden ist. Ferner sind sicher höhere Hlg-haltige Kondensationsprodukte die Restmenge, Produkte, die sich ja aus den festgestellten zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten erwarten lassen.

Das Reaktionsbild der Komponenten:
Cyclohexen + HCN + HCl in Bzl + $AlCl_3$ stellt sich somit folgendermassen dar:

ca. 20 % können als N-Formylcyclohexylamin gefunden werden,
mindestens 25 % gehen in das Chlorcyclohexan über, das dann mit Benzol Phenylcyclohexan bildet,

ca. 3 % gehen in die feste Base B über,

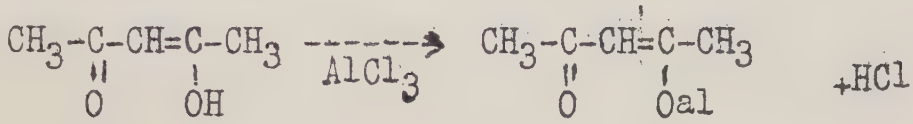
ca. 1,5 % erscheinen als feste Base C.

Ein Teil des gebildeten empfindlichen Formylkörpers geht wohl schon bei der Wasserzersetzung des Rohgemisches und bei der weiteren Aufarbeitung in Cyclohexylamin über. Diese in Wasser leicht lösliche und auch im Vak. tief siedende Base bleibt bei der Aufarbeitung im Wasser, resp. destilliert mit den Lösungsmittelvorläufen weg, da überall basischer Geruch in den Vorfraktionen festzustellen war.

D I E H Ö S C H ' S C H E S Y N T H E S E .

Versuche, die HÖSCH'sche Synthese an den Enolen zu verwirklichen, schlugen fehl. In Äther mit $ZnCl_2$, wie auch in Bzl mit $AlCl_3$ konnten beim Acetessigester wieder bedeutende Mengen Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, genau gleiche Mengen, wie bei einem blinden Parallelversuch des Aufbereitungsganges: aus 7 g ca. 5 g.

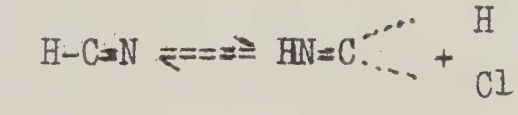
Beim Acetylaceton zeigte sich wieder die gegen Acetessigester gesteigerte Tendenz mit dem $AlCl_3$ unter HCl-Abspaltung zu reagieren:

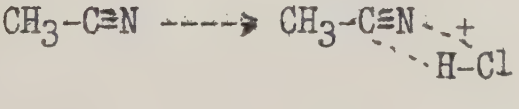


L.

Es wurde neben unverändertem Acetylaceton das Aluminiumacetylaceton (L)[1] aufgefunden.

In beiden Fällen konnte eine N-Anlagerung nicht im mindesten festgestellt werden. Anscheinend tritt die Anlagerung nach der HÖSCH'schen Synthese nicht so leicht ein, als die der einfacheren GATTERMANN-Reaktion. Zweifellos mag von den nachstehenden beiden Reaktionen die erstere leichter als die zweite eintreten:





---

1) COMBES, C.r. 108, 406; 129, 302, 304.
HANTZSCH, A. 323, 18.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit konnte weiteres Beweismaterial dafür beigebracht werden, dass wir in den Reaktionsverhältnissen der Äthylen- und Benzolbindung, keine prinzipiellen, aber deutlich graduelle Unterschiede vor uns haben. Es gelang die in der aromatischen Reihe bewährte GA.'sche Aldehydsynthese mit HCN und HCl auf typisch aliphatische Körper zu übertragen. Bei den E n o l e n trafen wir eine vollkommen gleichartige Reaktionsfähigkeit, wie bei den Phenolen: Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Aldehyd- resp. tautomere Oxymethylengruppe. Beim as-D i p h e n y l ä t h y l e n trat wiederum normale Primäranlagerung ein, nur formte sich dann das Molekül entsprechend seinen anderen Spannungsverhältnissen in neuartiger Weise um, wir erhielten letzten Endes ein Nitril. Beim C y c l o h e x e n endlich trat eine ganz anormale Anlagerung des Formimidchlorids auf, wir erhielten als erstes fassbares Produkt ein N-formylamin, aus dem dann das Cyclohexylamin resultierte, letzten Endes also ein Amin, als hätte sich an die Doppelbindung einfach NH_3 angelagert.

Wenn in der Arbeit von WIELAND und BETTAG von dem Wettlauf zwischen Fr.-Cr.'scherReaktion und der „verheerenden Einwirkung des $AlCl_3$ auf das Olefin" gesprochen wurde, so konnte die vorliegende Arbeit unsere Vorstellungen von dieser Umwandlung der aliphat. Doppelbindung erweitern und klarlegen. Wir konnten diesen „Wettlauf" in der Reihe der P h e n y l ä t h y l e n e genauer beobachten. Beim Monophenyläthylen trat ausschliesslich Zerstörung, beim as- und beim symm-Diphenyläthylen sahen wir ein Mitkommen der gewünschten Friedel-Crafts und beim Triphenyläthylen einen Benzolcharakter,

der jedwede dauernde Einwirkung des Kondensationsmittels verhinderte.

Wir konnten neue Kondensationsverhältnisse des $AlCl_3$ studieren, Kondensationen, die schon in kürzester Zeit und bei tiefer Temperatur vor sich gehen.

Eine neue Beobachtung stellt schliesslich die glatte Anlagerung von HCl an die Cyclohexendoppelbindung dar. Das seither durch Chlorieren und umständliches Fraktionieren aus Cyclohexan dargestellte C h l o r c y c l o h e x a n , kann so aufs einfachste durch Anlagerung von HCl an Cyclohexen in CS_2 gewonnen werden.

Es konnten in vorliegender Arbeit so einige genauere Ergebnisse der Reaktionskomponenten: aliphatische Doppelbindung - - HCl - - HCN (Nitrile) - - Kohlenoxyd - Aluminiumchlorid (Chlorzink) - - gegeben werden. Wir erhielten einen Einblick in die verschiedenartigen Reaktionsmöglichkeiten und Unmöglichkeiten dieses Systems. Aus allem zeigt sich, dass die systematische Weiterverfolgung der näheren Bedingungen längst bekannter und erprobter Reaktionen als moderne Aufgaben der organischen Chemie zu erwarteten neuen Ergebnissen führen kann.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Kohlenoxydmethode.

Cyclohexen: 10 g frisch dest. Cyclohexen; 2 g Cu_2Cl_2 ; 20 g $AlCl_3$

In starker Eiskochsalzkühlung wurden in einem Glaszylinder, der oben mit 4-fach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen war, und der je Ein-, Ableitungsrohr und gasdichten Rührer hatte, das Cyclohexen mit dem Cu_2Cl_2 verrührt. Durch die 4. Bohrung ging ein Stück etwas weiteren Glasrohres, das an kurzem Schlauchansatz ein kurzes Röhrchen verbunden hatte, das das feinst gepulverte $AlCl_3$ enthielt. Es wurde mit der Einleitung des Gemisches von HCl + CO begonnen, und sehr langsam unter steter Rühren das $AlCl_3$ eingebracht. Nach ca. 1 Stunde wurde die Masse so dickflüssig, dass der Rührer stecken blieb (fast alles $AlCl_3$ war eingebracht). Nach 3 Stdn. wurde aus der Kälte entfernt, die Masse wurde dünnflüssiger und von hellbraun langsam dunkelbraun geworden. Nach Durchgang von 6 Liter CO wurde die Reaktion abgebrochen. - Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis zersetzt, die wässr. Lösung schwach mit HCl angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Gelbbrauner Ä.-Auszug (kurz mit $CaCl_2$ getrocknet) und im Vak. abdest. Als Rückstand hinterblieb zähflüssiges dunkles Öl. - - Das Öl ist löslich in P.Ä., schwer in A., zeigte Hlg-Gehalt und hatte typisch terpenartigen Geruch. Keine Reaktion mit fuchsinschwefliger Sre. - - Im Schwertkolben im Vakuum erhitzt, ging bei 12 mm und 130-190° ca. 2 ccm ein farbl. Öl über. Dieses nochmals frakt. ergab konst. Steigen des Siedefadens:
Kp_{12}: I. 80-100° ; II. 100-140° ; III. 140-195° ;

Frakt. I ist Hlg-haltig (Chlorcyclohexan!). Alle drei keine Reaktion mit fuchsinschwefl.Sre. und typisch terpenartiger Geruch. Der Rest des Rohproduktes war eine zähe dunkelbraune Hlg-haltige Schmiere.

Acetessigoster: Vorversuche: 1) Acetessigester direkt mit der entspr. Menge $AlCl_3$ versetzt, in scharfer Eiskühlung. Das $AlCl_3$ nicht restlos gelöst. Sowie aus der Eiskühlung entfernt, begann heftige HCl-Entwicklung, das Gemisch erwärmte sich stark und erstarrte schmierig. - - 2) Cu_2Cl_2 in Acetessigester verrührt, abgesaugt. Im Acetessigester konnte keine Spur Cu nachgewiesen werden.

Versuch: 15 g Acetessigester; 20 g Bzl; 15 g $AlCl_3$;
2 g Cu_2Cl_2.

Reaktion wie oben in scharfer Eiskühlung. Acetessigester in Bzl mit Cu_2Cl_2 unter Einleiten des Gasgemisches im Verlauf von 1 Std. mit $AlCl_3$ versetzt. Dabei keine merkliche Braunfärbung, nach 6 Stdn. war die Masse noch flüssig, grünbraun. Reaktion abgebrochen und Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. - - Eiszersetzt, sauer ausgeäthert, Ä. mit $CaCl_2$ getrockn. und verdampft, blieb als Rückstand grünlichgelbes, fluorescierendes Öl.

Gesamtrückstand: 15 g Öl.

Vakuumfraktion:	von 5 g		von 10 g	
Kp_{12} I. 67-68° . . .	0,8 g		0,5 g	
II. 68° . . .	3,8 g		6,8 g	
gesamt	4,6 g	+	7,3 g	= 11,9 g

Beide Male sehr geringer brauner Rückstand. Sp., $FeCl_3$-Reaktion und Cu-Salz identifizieren als Acetessigester.

Die Blausäuremethode.

Enole.

Acetessigester:

1.Versuch: 7 g Acetessigester (0,05 Mol); 10 g Bzl (0,14); 7 g $AlCl_3$ (0,05); 5 ccm HCN (o,15).

Im 100 g Rundkolben, der mit einem dichtschliessenden dreifach durchbohrten Kork verschlossen war, wurde der Acetessigester in Bzl eingebracht. Durch die eine Durchbohrung ging das unten etwas erweiterte Gaseinleitungsrohr, dem noch ein $CaCl_2$-Rohr zur quant. Trocknung der schon H_2SO_4-getrockneten HCl vorgeschaltet wurde. Durch die andere Bohrung ging das Gasableitungsrohr, am besten gebogen, das am Ende mit einem $CaCl_2$-Rohr geschlossen war. Durch die dritte Durchbohrung wurde wie bei vorigen Versuchen das $AlCl_3$ gasdicht eingebracht (alle Versuche stets unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss). - - Der Rundkolben wurde in gute Eiskühlung gebracht und mit der Gaseinleitung (2 Blasen pro Sek.) begonnen. Darauf innerhalb 1 Std. das $AlCl_3$ langsam zugegeben, schliesslich die HCN eingegossen und noch einige Stunden HCl durchgeleitet. Lösung langsam dunkelbraun, nach 5 Stdn. dickflüssig schmierig. Aus Eiskühlung entfernt und sofort mit Eis zersetzt. - - Die saure wässr. Lösung wurde mehrmals ausgeäth., der Ä. mit Na_2SO_4 getr. Im Vak. verdampft, wenig Rückstand: schwach gelbliches Öl = 1,4 g. - - (Sehr auffällig war, dass am nächsten Tag nach Absaugen der HCN der wässr. ausgeäth. Teil stark nach Acetessigester roch, $FeCl_3$-Reaktion gab und sich Acetessigester ausäthern liess! Zersetzung des Formiminokörpers!) - - Nach mehrtägigem Stehen im Vak.-Exsikk. über H_2SO_4 war das Öl plötzlich

quant. erstarrt. Reaktionen: N-haltig; Cl-haltig, ionogen; keine Fuchsinreaktion; keine $FeCl_3$-Reaktion, erst nach längeren Stehen langsam Färbung, Farbe wie Acetessigester; glatt wasserlösl., jedoch gekocht Öltropfen und Estergeruch (Zers. zum Acetessigester); mit NaOH = NH_3; Reduktionswirkung mit ammoniak. Ag-Lösung; F. 97° unscharf.

Wir hatten folglich bei diesem Versuche etwas hydrolysierte Base des α-Formiminoacetessigesters (I) in den Ä. bekommen. Diese war dann mit ebenfalls mitgegangener HCl zum Chlorhydrat kristallisiert. Nachdem erkannt war, dass wir es mit einer Base zu tun haben, wurden die nächsten Versuche neural ausgeäthert.

Hauptversuch: 30 g Acetessigester; 40 g Bzl; 30 g $AlCl_3$; 20 ccm HCN.

Versuch wie vorhergehender ausgeführt. Im 250 ccm Rundkolben der Acetessigester im Bzl zuerst unter scharfer Kühlung innerhalb ½ Std. mit dem $AlCl_3$ versetzt, dann HCN zugegeben und jetzt erst mit Einleiten der HCl begonnen. So konnte beim Einbringen des $AlCl_3$ besser eine zu vermeidende HCl-Entwicklung beobachtet werden. - - Nach 2 Stdn. die Masse honiggelb, dickflüssig, Trennung in 2 Schichten. Oben helle Bzl-Schicht, die nachher getrennt, eiszersetzt wurde und sich als leer erwies. Nach 6 Stdn. wurde die untere harzige, honiggelbe Masse eiszersetzt. - - Saure wässr. Lösung sofort einmal mit wenig Ä. ausgeschüttelt, um Bzl wegzubringen. Langsam mit starker Sodalösung neutralisiert und immer wieder ausgeäthert, bis kongoneutral. (Meist erstarrte sie plötzlich zu $Al(OH)_3$-Gallerte). Auszugsä. dunkelgelb, mit Na_2SO_4 getrockn. und eingeengt - - Zur Isolierung des Imins Ä.-Lösung in Eiskühlung sehr langsam mit abs. äther. HCl versetzt, bis

keine Fällung mehr entstand. Das Chlorhydrat muss gleich anfangs durch energisches Kratzen mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden. Nach mehrstündigem Stehen schön kristallisierte weisse Fällung abgesaugt, mit abs. Ä. nachgewaschen und im Exsikk. getrocknet. Gesamtausbeute: 21,4 g salzsaures Imin = 49 % d.Th. F. 106° Zers. Reaktion wie beim Vorversuch.

Gewinnung der freien Base (I): Angew. 5 g salzs.Base + 1,35 Na_2CO_3. - - Salz zuerst ganz in Lösung, erstarrt jedoch plötzlich quant. zu einem Hydratkuchen, der sich dann erst in ca. 35-40 ccm Wasser löst. Die kaltges. Lösung der Soda wird unter guter äusserer Kühlung (da sonst Zersetzung der Base eintritt) langsam zugegeben und im kleinen Scheidetrichter das ganze rasch mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ä.-Lösung mit Na_2SO_4 und Verdampfen hinterbleibt die freie Base als schwachgelbliches Öl, das im Vak. rasch erstarrt. - - Ausbeute an Rohbase = 3,6 g = 90 % d.Th. F. 47°. - Das Rohprodukt nach CLAISEN[1] aus Bzl und Ligroin (30-50°) und Ä. umkristallisiert erschien in prachtvollen, grossen, durchsichtigen Kristalltafeln. F.43°.

Es bestand so mit dem CLAISEN'schen Produkt eine Sm.-Differenz: CLAISEN F. 55°. - Alle Löslichkeitseigenschaften, Aussehen der Kristalle usw. stimmten aber genau mit den CLAISEN'schen Angaben überein. Auch die beobachtete Hydratbildung wird dort beschrieben, die hier schon beim salzs. Salz eintrat (ev. durch Hydrolyse). Um diese Sm.-Differenz aufzuklären, wurden die verschiedensten Umkristallisationsmittel versucht. Alle gefundenen Sm. differierten mehr oder weniger untereinander. Höchstschmelzendes Präparat aus Essigester: F. 51-52° unscharf.

---

1) A. 297, 29.

Im übrigen ergaben sich folgende Sm.: Mehrmals aus Bzl umkristallisiert F. 44-46° ; aus Essigester umkrist. F. 48-49°.

Die Base ist leichtlöslich in A., Ä., Bzl, lässt sich im Vak. glatt destillieren, ging als farbloses Öl über, das in der Vorlage rasch erstarrte: Kp_{10} 155°.

Trotz der verschiedenen Sm. waren die Präparate analysenrein wie nachstehende Verbrennungen zeigen:

1) destilliert, nicht umkrist.

Angew. 0,1621 g gef. CO_2 0,3187 g = 53,62 % C
H_2O 0,1047 g = 7,22 % H

2) u. 3) Mikroverbr. umkrist. aus Essigester. F.48-49°.

Angew. 4,715 mg; 4,500 mg.

Gef. CO_2: 9,270 ; 8,845 mg = 53,62 %; 53,60 %
H_2O: 2,980 ; 2,895 mg = 7,07 %; 7,03 %

4) Stickstoffbestimmung .

Angew. 0,1053 g gef. v: 8,4 ccm; p: 749 mm
t: 17° = 9,23 % N

Theorie auf $C_7H_{11}O_3N$ (I) 53,50 % C ; 7,01 % H; 8,92 % N.

Kupfersalz des α-Formiminoacetessigesters (IV): Die Base wird in wenig Alk. gelöst, wässr. Cu-Acetatlösung zugegeben. Es fällt ein amethystfarbener Körper, der aus A. umkrist. wurde. F. 197° zers. (nach CLAISEN F. 195-198° u.s.zers.)

Versuch der Diazotierung der Base:

Die salzs. wässr. Lösung wurde mit einem Tropfen einer sehr verd. Nitritlösung versetzt. Auch nach längerem Sthen in Eis wird noch Jod frei gemacht und für Kupplung mit ß-Naphtol zeigt sich nicht die leiseste Andeutung.

Eisenchlorid-Reaktion der Base:

In wässr. Lösung, ebenso in Alk. tritt beim Zugeben von $FeCl_3$ keine Lösung auf. Erst nach einiger Zeit oder beim Erhitzen kommt Färbung, die im Farbton genau mit der von Acetessigester übereinstimmt, also Spaltung der Base in Acetessigester. Daher auch beim Vorversuch nach längerem Stehen der salzsauren Lösung Acetessigester gefunden wurde (siehe S. 13).

Acetylaceton: Darst. nach CLAISEN, A. 277, 168.

Versuch. 5 g Acetylaceton (0,05 Mol); 15 g Benzol (0,21
7 g $AlCl_3$ (0,05); 5 ccm HCN (0,15).

Acetylaceton in Bzl gelöst, unter sehr guter Kühlung in ½ Std. langsam mit $AlCl_3$ versetzt. Zugabe langsamer, als bei Acetessigester, um HCl-Entwicklung möglichst zu vermeiden. Darauf HCN zugegeben und HCl eingeleitet. Flüssigkeit wurde rotbraun, nach 2 Stdn. weinrot. Nach 4 Stdn. Schichttrennung, untere Schicht diesmal fest - schmutzig braungelb. Leere Bzl-Schicht abgegossen und harte Reaktionsmasse mit möglichst wenig Eis zersetzt. - - Eiszersetzte wässr. Lösung wurde einmal sauer ausgeä., vorsichtig Hauptmenge der Sre. mit Soda abgestumpft bis Lsg. fast kongoneutral, dann etwas Na-Acetat zum letzten Abstumpfen zugegeben.

Bei verschiedenen Versuchen (jedesmal 5 g Acetylaceton) folgende Extraktionsausbeuten:

Ausschütteln mit reichlich Äther	:	0,2 g Produkt
" " " Chloroform	:	1,6 g "
Extrahieren mit Äther im Apparat	:	2,6 g = 46 % d.
" " Chlf. " "	:	2,8 g = 48 % d.

Da Chlf-Produkt am reinsten war, so wurde mit diesem im Apparat die neutrale Lösung längere Zeit extrahiert. Nach einiger Zeit aus dem roten Extrakt dicke, nur schwach gelbliche Kristalle. Diese Kristalle der Base, die hier nicht über ihr HCl-Salz gewonnen wurde, wurden abgesaugt und mit

Ä. gewaschen. Mutterlauge ($NaSO_4$ getr.) verdampft ergab eine zweite, weniger dunkel gefärbte Fraktion:

Ausbeute: I. Fraktion = 2,3 g
II. " = 0,5 g, gesamt 2,8 g = 46 % d.Th.

Das gewonnene Produkt ist das Formiminoacetylaceton.

Formiminoacetylaceton (IX) Claisen. A.297, 65. Sehr schwer lösl. Ä., liess sich aus Wasser in langen Nadeln umkristallisieren. Aus sied. Essigester kurze, harte, spröde Prismen. Chlf. an der Luft verdunstet: lange Nadeln, F. 143°. Doch Kristalle nie rein weiss, umkristallisieren ziemlich schlecht. - - Ganz reines Produkt wurde folgendermassen gewonnen: 1 g Rohprod. mit ca. 250 ccm Ä. aufgekocht, vom Ungelösten abfiltriert, Lsg. auf die Hälfte eingedampft, langsam abgekühlt, zuletzt in Eis: rein weisses, feines Kristallpulver. - - F. 144° (Claisen 144°). Base entspricht vollkommen den Angaben Claisen's . Keine $FeCl_3$-Reaktion, beständig in Wasser.

Kupfersalz: Base in wenig Wasser gelöst, mit Cu-Acetatlsg. versetzt. Fein kristallisierter, amethystfarbener Niederschlag, mit Wasser nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Kaum lösl. in Wasser und org. Lösungsmitteln. F. 216° zers. (Claisen 218° zers.)

Diazotierung der Base, wie bei Acetessigester erfolglos.

Verbrennungen:

1) angew. 0,1562 g gef. CO_2: 0,3259 g = 56,90 % C
H_2O: 0,1016 g = 7,27 % H

2) u. 3) Mikroverbr.

angew. 3,590 mg; 3,745 mg.

gef. CO_2: 7,500 ; 7,815 mg = 56,94 %; 56,69 % C

H_2O: 2,290 ; 2,420 mg = 7,13 %; 7,24 % H

Theorie auf $C_6H_9O_2N$ (IX) 56,69 % C; 7,09 % H.

Oxymethylenverbindungen.

ß-Oxymethylen-Ä-ketobutan: Darst. nach BENARY, B.59, 108; 600

1.Versuch: 3 g Oxymethylen (0,03 Mol); 10 g Bzl; 4,3 g $AlCl_3$ (0,03); 2,5 g = 3,5 ccm HCN (0,09).

Oxymethylen in Bzl. + HCN stark eisgekühlt. ca. 45 Min. HCl eingeleitet. Dabei verstopfte sich das Einleitungsrohr andauernd, indem sich eine gelbe Kristallmasse festsetzte. Lsg. nur schwach gelbgefärbt. Darauf langsamst $AlCl_3$ eingebracht. Bei jedem Zugeben HCl-Entwicklung. Die voher abgeschiedene Kristallmasse verschwand wieder langsam. Lsg. mehr und mehr dunkelrot. Einige Zeit stehen gelassen, trat Schichttrennung ein, oben klargelbe, unten rotbraune dickflüssige. Dann eiszersetzt. Beim sauren Ausä. ging nur wenig in den Ä., dieser kaum angefärbt, doch erschwerte starke Schmierenbildung das Ausschütteln (A). - Neutralisiert ausgeä., roter Extrakt (B).

A: Rückstand 0,3 g rotes Öl; B: Rückstand 0,8 g rotes Öl. Beide kurz im Vak. abgezogen, riechen intensiv nach Äthylmethylketon, dünnflüssig und schienen der bei der Darst. des Oxymethylenkörpers auftr. Hauptschmiere völlig gleich. - - B unterschied sich aber von A: es ist wie dieses Hlg-frei, enthält jedoch N, gab mit äther. HCl flockigen Niederschlag bei Einstellen in Eis. Dieses Chlorhydrat zerfloss schon nach kurzer Zeit zu dunkelbrauner Schmiere.

Fällung einer Base mit äther. HCl: Gesamtmenge B in ca. 20 ccm Ä. abs. gelöst, in scharfer Eiskühlung langsam mit äther. HCl versetzt. Chlorhydrat fiel flockig aus, kristallisierte trotz Kratzen nicht, setzte sich dann braunrot verschmiert am Glase fest. Gesamt: ca. 0,2 g. - - Wurde ein Teil an Luft gebracht, so zerfloss er sofort zu rotbrauner Schmiere, intensiv nach Äthylmethylketon riechend. Reaktionsä. abgegossen, vorsichtig mehrmals mit reinem Ä.

dekantiert, im Vakuumexsikkator eingedunstet.

Reaktion des Körpers: l.l. Wasser, ausgeä. Ä. nur schwach gelb. Mit Soda amorphe Masse, die nicht in Ä. geht, wenig in Chlf., im Mikroskop Öltröpfchen. Wässr.Lsg. des Salzes mit fuchsinschwefl. Sre. sofort Rosafärbung, nach 1 - 2 Min. Rotfärbung, die sich mit HCl entfärbte - also kein Formaldehyd. Fällungsä. gab 0,7 g rotes Öl.

2. Versuch: Mengen wie oben, statt Bzl 10 g Ä. und kein $AlCl_3$

Oxymethylen löste sich glatt im Ä. Wieder Einleitungsrohr beim Zuleiten der HCl verstopft, gelbe Kristallmasse. Nach 1 Std. diese dick am Glase festgesetzt, Lsg. gelb, verfärbte sich plötzlich rot, dunkelrot und Kristallmasse verschwand wieder völlig. Nach 2 Stdn. erschien von neuem dicker fester Niederschlag, das Formimidchlorid.[1] Lsg. tief dunkelrot. - - Nach 6 Stdn. Niederschlag abgesaugt: 6,4 g Zersetzungspunkt 98° (100° nach G.) - - 3 g in Wasser gelöst, gut gekühlt mit Soda alkalisch gemacht, ausgeä. (ob ev Base vorhanden, jedoch keine Fällung mit äther. HCl, kein Rückstand).

Der Reaktionsä. verdampft: 2,3 g dunkelbraune, dickflüssige, völlig N-freie Ölschmiere.

Destillation des Rohproduktes: Kp_{718} 75-80° . . 1,7 g farbl. Öl.
Wenig Rückstand. Nochmals destilliert: Kp_{718} 76-78°
Äthylmethylketon (Literatur Kp 78°).

Oxymethylencampher[2]: Da jedoch kein $NaNH_2$ rasch zu erhalten war, wurde der Körper nach der älteren Darstellungsweise CLAISEN, A. 281, 331 gewonnen. (aus 100 g Campher, 32 g reines, weisses, wasserdampfdestilliertes Produkt. F. 80-81°.

---

1) GAUTIER, A.ch. (4) 17, 129.

2) Helv.chim.acta 3,50-70 (1920).

1. Versuch: 9 g Oxymethylen; 20 g Äther; 6 ccm HCN.
Oxymethylencampher ganz gelöst, nachdem in guter Kühlung 2 Stdn. HCl eingeleitet war. Nach 2 Stdn. kam langsam das Formimidchlorid wieder, Farbveränderung war keine eingetreten. Nach 3 Stdn. aus Eisbad entfernt, über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen, Gemisch gelb. - - Mit Eis zersetzt, um HCl etc. wegzubekommen. Alles im sauren Ä.-Auszug. (Neutraler keinen Rückstand).
Rückstand: gelbes dünnflüssiges Öl: 9,8 g. Öl N-frei, schwach Hlg-haltig, stark nach Campher riechend, erstarrte auch nach langem Stehen und Kratzen nicht.

2. Versuch: 9 g Oxymethylen; 15 g Bzl; 6 ccm HCN; 7 g $AlCl_3$
Zuerst $AlCl_3$ in starker Kühlung eingebracht, keine HCl-Entwicklung. Dann HCl eingeleitet. Gemisch im Eisbad gelassen, honiggelb. Nach 6 Stdn. eiszersetzt. - - Beim Schütteln mit dem Zersetzungswasser trat auffällige Farbveränderung ein. Das gelbe Bzl - zuerst mit Bzl ausgeschüttelt - wurde beim Stehen plötzlich weinrot, z.T. nachdem es schon abgegossen war. Ebenso saurer Ä. rot, dagegen neutraler leer. - - Saure Auszüge ergaben 6,95 g rotes dickflüssiges Öl, nach einigem Stehen und Kratzen quant. zu pfirsichblütenrotem Pulver amorph erstarrend. Dieses war schwach Hlg-haltig, aber völlig N-frei. Trotzdem aus äther. Lsg. mit viel äther. HCl weisser Körper ausfallend. Dieser war stark hygroskopisch. Oxymethylencampher gibt solche Fällung nicht. - - Mit $FeCl_3$ gab dieses Pulver genau gleiche Färbung wie Ausgangsmaterial. Körper aus Alk. in feinen Prismen umkristallisierbar. F. 250-252°, sint. 225°. Doch bleibt Produkt pfirsichrot, trotz 15 Min. Kochens mit Tierkohle. Langsam kristallisierend konnten grosse Prismen erhalten werden. Jetzt völlig Hlg-frei.

Wasserdampfdestillation: 1 g Substanz wasserdampfdestilliert. Zuerst wenig eines Öles weg, doch Hauptmenge nicht flüchtig, sie schwamm ungelöst herum. Bei dieser Behandlung Sm. unverändert, also Subst. kochbeständig gegen Wasser.

In Alk. mit fuchsinschwefliger Sre. bedeutend schnellere Färbung als Blindversuch, resp. Oxymethylencampher. Nicht alkalilösl. Jedoch mit ammoniakal. $AgNo_3$ keine Reduktion !

Verbrennung des umkristallisierten Produktes F. 250-252°.

1) u. 2) angew. 0,1144; 0,1256 g

gef. CO_2: 0,2954; 0,3231 g = 70,44 %; 70,19 % C

H_2O: 0,0836; 0,0915 g = 8,18 %; 8,15 % H

Theorie auf Oxymethylencampher $C_{11}H_{16}O_2$: 73,30 % C, 8,89 % H

" " Aldehyd $C_{12}H_{16}O_3$: 69,25 % C, 7,79 % H

" " Aldehyd + Aldehyd - H_2O $C_{24}H_{30}O_5$: 72,4 % C, 7,5 % H

Äthylenbindungen.

as-Diphenyläthylen: Darst. KLAGES, B. 1902. III. 2646. Doch wurde statt der in der Vorschrift angebenen 10 g Benzophenon, 40 g angewandt. (Anscheinend liegt ein Druckfehler vor, da Theorie 40 g ist). Aufarbeitung des Carbinols $(C_6H_5)_2$=COH-CH_3 geschah nach LEBEDEW[1], wobei das Rohprod. fast ohne Vorlauf und Rückstand Kp_{12} 134-135° überging.

---

1) B. 56, 2349.

Darstellungsmethode für Benzophenon: Man stellt zuerst nach GOMBERG nach Fr.-Cr. aus Benzol + CCl_4 Benzophenonchlorid in quantitativer Ausbeute dar, das durch Destillation gut gereinigt werden kann:

$$CCl_4 + 2\ C_6H_6 \xrightarrow{\text{Fr.-Cr.}} (C_6H_5)_2{=}CCl_2$$

Durch längeres Kochen mit wässr. Alkali wurde ein sehr reines Benzophenon gewonnen. Aus 250 g CCl_4 + 120 g Bzl = 110 g Benzophenon, das nicht einmal umkrist. zu werden braucht.

1. Versuch in Äther mit $AlCl_3$: 3 g as-D.äthylen (0,02 Mol)
3 ccm HCN (0,06); 10 g Ä. abs. (0,1);
2,2 g $AlCl_3$ (0,02).
In Eiskühlung wurde äther. Lsg. des as-D. mit HCN versetzt. Weisse Trübung, dann unter Einleiten von HCL langsam $AlCl_3$ zugegeben. Nach 2 Stdn. fester Niederschlag abgeschieden, nachher Kristalle des Formimidchlorides, das sich bei allen Reaktionsmethoden in Ä. stets nach ca. 3 Stdn. als weisse Kristallmasse zeigt. – – Nach 3 Stdn. eiszersetzt, ausgeä. Im Ä. nach Trocknen und Verdampfen öliger Rückstand: 2 g .
Reaktionen: entfärbt sofort Permanganat, do. Br in Chlf; Geruch nach D.-äthylen; N-frei; wie Ausgangsmaterial
Formaldehyd-Fuchsinreaktion: Blaufärb. mit HCl.

2. Versuch in Bzl mit $AlCl_3$: 7 g as-D.äthylen; 6 ccm HCN; 10 g Bzl; 5 g $AlCl_3$.
In starker Eiskühlung Bzl-Lösung des D.äthylens mit HCN versetzt, langsam in 1 Std. $AlCl_3$ zugegeben. Sehr starke Halochromieerscheinung, Lsg. bei Zugabe des

---

1) Journ. of Amer. Chem. Soc. 37, II, 2577.

$AlCl_3$ zuerst intensiv rot, dann sofort tief olivgrün. Grüne, flüssige Masse nach 7 Stdn. eiszersetzt, Farbe sofort von grün in braungelb. Gelbbraune Schmiere löste sich nur langsam in Wasser. - Sauer (A) und neutralisiert (B) ausgeä. Hauptmenge im sauren Auszug, B nur wenig Rückstand. Beide Na_2SO_4 getr., verdampft. - A allmählich erstarrend, bildete stark verschmierten, rotbraunen Kristallbrei. B wenig Kristalle, dickflüssig. - Reaktionen beider Auszüge gleich, B mehr Stickstoff: Keine Base, kein Fällung mit äther. HCl; nur schwach Hlg; keine Fuchsinreaktion.
Auszug A wurde mit P.ä. (30-50°) verrieben, abgesaugt und mit Alk nachgewaschen. Als Rückstand blieb bräunliches Pulver ungelöst: F. 125-133° u.s. Menge 0,3 g = 4 % vom D. Umkristall. aus Alk schwach bräunliches Pulver. F.137°. Reaktionen: N-frei; Hlg-frei; gesättigt gegen Permanganat; unlösl. Alk, mässig Ä und P.ä (möglicherweise als polymeres D. angesehen).

3. Versuch: Mengen und Ausführung wie Versuch 2.

Ätherauszug A tiefweinrot, B schwächer weinrot, keine Spur eines Imins. Rückstände beider dunkelrote N-haltige Öle. Mengen A: 4,9 g ; B: 0,9 g. Untersucht wurde zuerst nur Auszug A, da er wieder allein grössere Mengen des obigen Körpers ausgeschieden hatte. - (B siehe S. 63).
Da der Körper in 96 proz, Alk unlöslich ist, wurde Gesamtmenge A mit 20 ccm Alk verrührt, das Ungelöste abgesaugt und mit Alk nachgewaschen. (Alkoholfiltrat: A_2) Im Vak. getr., hinterbleibt fast reinweisses Pulver: 0,7 g. F.139°. - Gesamtmenge in ca. 30 ccm kochendem Alk gelöst, filtriert, ergab beim Abkühlen schöne Kristalle vom F. 142°. Die völlig N- und Hlg-freie Substanz wurde

noch mehrmals aus 96-proz.Alk umkrist., bis Sm. konstant blieb. Zuletzt wurden so 0,35 g reinstes Produkt gewonnen.

Eigenschaften des neuen Körpers, des 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutans (XVI): F.143,5° , sonst wie im Versuch 2. Spröde, durchsichtige, farblose Kristallplatten. L.l. Chlf., lösl. Bzl, mässig Ä., Pä., schwer lösl. kaltem Alk., beträchtlich in siedendem Alk.

Verbrennung:

1) u. 2) angew. 0,1269; 0,1574 g

gef. CH_2 0,4346; 0,5378 g = 93,43 %; 93,21 % C

H_2O 0,0776; 0,0950 g = 6,84 %; 6,75 % H

Theorie auf $C_{14}H_{12}$: 93,28 % C
6,72 % H

Wir haben es also mit einem Polymeren des D.äthylens $C_{14}H_{12}$, einem Kohlenwasserstoff, der gegen Br gesättigt ist, zu tun. Laut Literatur (siehe S.21 u.) haben wir das 1,1,3,3-Tetraphenylcyclobutan vor uns.

Das Alkoholfiltrat A_2 im Vak. bis 70° abdestilliert, hinterlässt dunkelrotes N-haltiges Öl.

Vakuumfraktion: Kp_{14} I. 108-160° rotgelbes Öl 0,60 g

II. 168-175° schwachrotbraunes 2,00 g

III. 175-190° " gelbes Öl sehr wenig.

Vakuumfraktion von II (N-haltig, Hlg-frei): Kp_{14}

IIa 162-166° 0,3 g

IIb 167-173° 1,4 g kaum Rückst

Reaktion von IIb: schwach gelblich, klares Öl, langsam dunkel färbend; N-haltig; Hlg-frei; keine Base (äther.HCl wd-flüchtig; gegen Br in Chlf gesättigt.

Verbrennung von IIb: angew.: 0,2560 g

Gef. CO_2: 0,8106 g = 86,38 % C

H_2O: 0,1405 g = 6,14 % H

Stickstoffbestimmung: angew. 0,1589 g

t: 20° p: 725 mm v: 6,60 ccm = 4,60 % N

Die Verbrennungen ergaben keinen Anhalt für eine Formulierung. Wäre 1 N : 1 D. z.B. das Nitril $C_{15}H_{13}N$ gegangen, so müsste ca. 6,7 % N vorhanden sein. Die C-H-Werte wären dann 86,9 % C und 6,3 % H - also ungefähr obige Grössenordnung. Es wurde darum vermutet, dass wir es mit einem noch sehr unreinen Produkt eines solchen N-haltigen Körpers zu tun hätten. - Ein Aldehyd $(C_6H_5)_2$=CH-CHO hätte z.B. 86,5 % C; 5,7 % H; 7,7 % O. Jedenfalls umgerechnet auf $C_{15}H_{13}N$ hätten wir es hier mit ca. 70 % an diesem Körper zu tun.

Fraktionierung des Rohproduktes B dieses Versuches misslang, da das Rohöl, das mit Alkohol kaum Fällung an Polymerem gab, äusserst heftig schäumte.

4. Versuch: 12 g as-Diphenyläthylen; 12 ccm HCN;
20 g Benzol; 10 g $AlCl_3$
Reaktion genau wie vorhergehende, durch Eingiessen in 100 g Eis zersetzt. Diesmal Bzl-Schicht im Scheidetrichter abgetrennt: A. Mit etwas Bzl verdünnt und mit $CaCl_2$ getr. - Dann mit Chlf sauer ausgeschüttelt: B. - Nochmals sauer ausgeä.: C (B und C mit $CaCl_2$ getr.) - Neutralisiert auschloroformiert: D - dann ausgeä.: E (D und E mit Na_2SO_4 getr.).
Verdampft beide neutralen Auszüge keinen Rückstand, C nur geringe Ölmenge, die zu B gegeben wird. (Keine Base!)

Bzl-Auszug braunroter Kristallkuchen im Vak.:	8,60 g
B rot verschmierte Kristalle :	4,55 g
Gesamtprodukt :	13,15 g

Beide Portionen mit Alk. verrührt ergaben: A 1,30 g , B: 2,30 g, als gesamt 3,60 g hellgelbliches feinpulvriges Polymeres = 30 % vom angew. D. Rohprod.:F.142°. Waschalk. verdampft: 9,25 g rotbraunes zähes Öl. Diesmal wurde das Öl wd-destilliert.

Wasserdampfdestillation: Vorprobe ergab schwach orange gefärbtes Öl und dick rotbraunen Schmiererückstand. Gesamtmenge mit Wasserdampf destilliert. Orangegefärbtes, dünnflüssiges Öl geht sehr langsam über - für Ausblasung der obigen 9 g insgesamt 2 ½ Liter Wasser destilliert - bis übergehendes Wasser keine merklichen Mengen enthält. Destillat ausgeä. und mit NaCl ausgesalzt. Ä. mit $CaCl_2$ getr. , verdampft: 4,7 g helloranges klares Öl von charakteristischem Geruch. (Keine Fällung mit äther. HCl) - Im Kolben dunkelrotbrauner zäher Rückstand, geht in Ä. und wurde getrocknet (S).

Vakuumdestillation: Vakuumfraktionierung des wd-destillierten Öles ergab diesmal grosse Schwierigkeit, das Öl schäumte bei Bad 166-177° und 13 mm derart, dass Destillation trotz verschiedener Kapillaren langsamstem Erhitzen usw. nicht gelang.

Vakuumdestillation mit 2 Kapillaren bei stark schäumenden Flüssigkeiten: Diese ermöglichte eine glatte Destillation. Man versieht den Claisenkolben mit doppeltdurchbohrtem Gummistopfen und führt zwei Kapillaren von normaler Weite ein. Die eine dient als Siedekapillare und taucht wie stets in das Destillationsgut ein. Die zweite

geht nur bis zur Höhe des seitlichen Ansatzes. Ihre Öffnung muss möglichst genau in der Mitte des Kolbenhalses stehen. Die Kapillare hat die Aufgabe, die beim Schäumen hochsteigenden Blasen durch ihren nadelfeinen Luftstrahl zu zerstören. Man sieht dann wie die Blasen im Kolbenhals hochsteigen, und vor dem seitlichen Ansatz alle zerplatzen. Sollte durch den doppelstarken Luftstrom eine genaue Siedetemperatur am Innenthermometer nicht zu erhalten sein, so wird eine zweite Destillation wohl stets normal gehen. - Diese Methode hat sich in vorliegendem Fall und in späteren Fällen stets ausgezeichnet bewährt und kann nur allgemein empfohlen werden.

In unserm Versuch ging so fast die ganze Ölmenge restlos über. Bad 173-174°, zuletzt 195°, innen 170-174° bei 13 mm. Destillat angenehmriechendes klares Öl.

Nochmalige Fraktionierung: Kp_{13}

I.	136-160°	fast farbloses dünnflüssiges Öl	0,9 g
II.	170-174°	schwach gelbl. dickerflüssig.Öl	2,2 g
III.	174-176°	do.	1,1 g

Da Vorversuch einer Nitrilverseifung nach STÄDEL mit H_2SO_4 keine Säure ergab und durch Wd-Destillation immerhin Aldehydbildung möglich war, so wurden Reaktionen auf ein ev. Aldehyd versucht: Mit Phenylhydrazin, Bisulfit, Para-nitro-Phenylhydrazin, Semicarbazid wurde nach üblichen Methoden Versuche angestellt. Alle verliefen negativ, somit keine Aldehydbildung entsprechend XVIII ---→ XIX.

Oxydationsversuch mit Chromsäure: ca. 0,1 g Öl mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, erhitzt bis Grünfärbung. Dann Zugabe von etwas H_2SO_3, ausgeä., Ä. mit Sodalösung ausgeschüttelt, dann mit $CaCl_2$ getrocknet. Rückstand ölig, wd-destilliert, Destillat ausgeä., getr., verdampft, gab keine Spur des Oxims des Benzophenons, dieses also

nicht gebildet. Daher zweifellos Gruppierung $(C_6H_5)_2$=C= verändert.
Ebenfalls kein Imin gebildet (äther.HCl). Das Öl ist weiterhin gesättigt und Hlg-frei.

Verbrennung von Fraktion III: angew. 0,1770 g

gef. CO_2: 0,5659 g = 87,22 % C

H_2O: 0,1004 g = 6,35 % H

Stickstoffbestimmung: angew.: 0,1624 g

gef.: t: 23° p: 728 mm v: 9,05 ccm = 6,16 %N

Jetzt stimmen die Werte recht gut auf das Nitril (XXIII): $C_{15}H_{13}N$ = 86,92 % C; 6,32 % H; 6,76 %N
Dem N-Gehalt entsprechend hätten wir so 91,1 % Nitril.

Verseifungsversuch des Nitrils:

1) mit wässr. KOH: 0,35 g Öl + 0,5 g KOH in 1 ccm Wasser am Rückfluss gekocht, 9 Stdn. kochen; keine NH_3-Abspaltung, nach Ausä. und Ansäuern keine Säurebildung nachzuweisen, in Ä. 0,3 g öliges Produkt.
Das ß-ß-Diphenylpropionsäurenitril (XXIII) müsste sich nach KOHLER und REIMER[1] durch diese Behandlung zur Säure verseifen lassen.

2) Verseifung nach STÄDEL[2]: Im Reagensglas 0,35 g Öl mit 1 g des Verseifungsgemisches (3 H_2SO_4+ $2H_2O$) versetzt, langsam erwärmt. Als an der Trennungsfläche der beiden Schichten Bläschen auftraten, wurde mit Erhitzen aufgehört, doch setzte keine merkliche Reaktion ein. Daher 5 Min. am Sieden erhalten, dann dunkelbraungrün gefärbte Masse in 20 ccm H_2O eingegossen. Bräunliche Schmiere blieb ungelöst, mit Wasser verrührt zu gelblich festen Flocken erstarrend. Abfiltriert, getrocknet,

---

1) Am. 33, 340. 2) B. 19, 1949.

in Alk. gelöst, mit Wasser langsam unter Kratzen ausgefällt, erscheinen flockig geballte, weisse Kristalle. Abfiltriert und mit W. nachgewaschen bis keine Öltropfen mehr durchs Filter: 0,13 g reine weisse Kristallplättchen. F. 97 - 99°.- Filtrate ausgeä. ergaben öligen Rückstand (Ausgangsmaterial). - Kristalle wie auch Probe der Rohschmiere mit Soda gekocht, gaben beim Ansäuern keine Spur einer etwa gebildeten Säure. Vorliegender Körper wohl Amid, oder auch unverändertes, jetzt reineres ß-ß-Diphenylpropionnitril (Am. 33, 340: F.100°). - Mehrmaliges Umkristallisieren verändert Sm. bis 101, 102°.
Weitere Verseifung ergab z.B. 0,5 g Rohnitril + 1,5 ccm Verseifgemisch, 7 Min. gekocht, dann unter langsamen Verrühren mit ca. 20 ccm W., 0,48 g Rohprodukt (Umkrist. reinst 0,29 g, F.103). Zuerst ausfallender Anteil ist schmieriger, am besten wird fraktioniert ausgefällt. So 2.Fraktion stets ziemlich sauber (F. 98 - 100°). - In wässr. Verseifungslösung mit Nesslers Reagens und mit NaOH deutlich NH_3 festzustellen.

Eigenschaften des neuen Körpers: F. 103-104°. Keine Säure; N-haltig. Durchsichtige, längliche, farbl. Kristallprismen, s.l.l. Bzl., Alk.; schwer l. Pä. und Wasser. - Allem nach handelt es sich hier um ein Amid.

Versuch der weiteren Verseifung dieses Amids:
Da vorliegender Körper weiterer Verseifung nach STÄDEL Schwierigkeiten bereitet, so wurde mit $NaNO_2$ nach BOUVEAULT verseift.[1)]

Verseifung nach BOUVEAULT: 0,1 g Subst. in 0,5 g H_2SO_4 gelöst. Beim Erwärmen Gasbläschen, Gemisch

---

1) B. 28, 2783; Bl. 9, 370.

stark braun. Unter sehr guter Kühlung aus in Gemisch eingetauchter Kapillare langsam Lösung von 0,1 g $NaNO_2$ + 0,5 g W. zugegeben. Dann das Ganze langsam im Wb. unter gutem Umrühren auf 100° erhitzt, 1-2 Min. heiss gehalten, mit W. verdünnt. Flockig gelber Niederschlag wurde abgenutscht und in ca. 3 ccm verd. NaOH gelöst, Lösung ausgeä., nach Vertreiben des Ä. alkalische Lösung langsam mit H_2SO_4 verdünnt, ausgefällt. Säure abgenutscht, aus Alk. mit W. ausgefällt, fiel noch gelblich aus: F. 166-169°, u.s. - In sehr wenig Bzl. umkristallisiert: quadratische, rein weisse Tafeln. F. 170-71°. (Bzl.-Mutterlauge mit Pä. ausgefällt gab bräunlichgelbes Pulver: F.164-169°). Ausbeute bei zwei Versuchen sehr schlecht.

Vorliegende Säure kann nicht die ß-ß-Diphenylpropionsäure F.155° sein, die als milchweisse Nädelchen beschrieben ist.[1] - Dagegen in Literatur eine α-α-Diphenylpropionsäure vom F. 173-174°, die als rechtwinklige Würfel beschrieben wird.[2]

Zu weiterer Materialbeschaffung angestellte Versuche werden hier als Hauptversuch unter Verwertung aller gesammelter Erfahrungen beschrieben:

5. Hauptversuch: 30 g as-D.äthylen (0,17 Mol); 14 g = 20 ccm HCN (0,5); 40 g Bzl.(0,5); 22 g $AlCl_3$ (0,17).

In gut gekühlte benzolische Lösung HCN zugegeben, dann HCl eingeleitet, unter häufigem Schütteln feingepulvertes $AlCl_3$ in 1 Std. eingebracht. Starke Halochromie-Erscheinungen, hellrot-weinrot-

---

1) LIEBERMANN, B. 25, 2125.

2) THÖRNER u. ZINCKE, B. 11, 1993 u.a.

schmutzig grün-chromgrün. HCl-Strom ziemlich stark bis Gemisch gesättigt. Am besten noch bei Zimmertemperatur stehen lassen. Gemisch nach ca. 8 Stdn. langsam auf 200 g Eis ausgegossen, in ½ Std. unter starkem Rühren zersetzt. Im Scheidetrichter gelblicher milchiger wässriger Teil vom Bzl. abgelassen. Bzl. mit wenig W. gewaschen, das nachher zum übrigen zugegeben wurde. Tiefdunkelweinrotes Bzl. mit ca. 40 ccm Bzl. verdünnt, $CaCl_2$ getr. - Wässriger Teil erschöpfend auschloroformiert (ca. 200 ccm). Auszug mit wenig W. gewaschen, mit Ca Cl_2 getr. Beide Auszüge gemeinsam auf Wb., zuletzt kurz im Vak. eingedampft. Rückstand beim Stehen schmierig kristallin erstarrt.

Abtrennung des Polymeren: Rohprodukt im Rundkolben mit 60 ccm Alk. verrührt und - um Polymeres in schönen, filtrierbaren Kristallen zu erhalten - auf Dampfbad zum Sieden erhitzt. Langsam abgekühlt, Polymeres kristallin, eiskalt abgenutscht, mit 60 ccm kaltem Alk. nachgewaschen. Schwachgelbliches Kristallpulver, F. 141°; 9,7 g = 32,3 % d.Th.

Vereinigte Alk.-Filtrate auf Wb., zuletzt im Vak. eingedampft. Braunrotes dickflüssiges Öl: 22,05 g = 73,6 % vom D.äthylen.

Wasserdampfdestillation des Öles: Mit überhitztem Wd. destilliert, Ölbad ca. 120-130°, Wd. 140°. Öl gelbrot, klar übergehend, in ca. 3,5 Liter Wasser, doch nicht restlos. Destillat ausgesalzt und ausgeä., mit $CaCl_2$ getrocknet. (Wd.-Destillation nicht nötig, da Ölprodukte auch so nicht abs. rein erhalten wurden). - Rückstand der Wd.-Destillation dunkelrotbraune Schmiere, in Ä. aufgenommen und zu betr. Rückständen der seitherigen Versuche hinzugefügt (S).

Nach Abdampfen des Ä. Wd.-destilliert:

9,60 g = 32 % vom D., braunrotes, klares, dünnfl.Öl.

Vakuumfraktion mit zwei Kapillaren: Kp_{11}

I.	158-162°	schwach gelbl., klares Öl	3,50 g
II.	168-172°	" " " "	4,80 g
III.	172-173°	" " " "	1,05 g
	Badtemp. bis 215°.		9,35 g

Zuletzt erstarrte wenig Subst. im Ansatzrohr.

Wenig brauner fester Rückstand.

Weitere Fraktionierung: Kp_{10}

I.	1. 120-160°	1,50 g
	2. 160-170°	1,85 g
II.	3. 166-167°	0,85 g
	4. 168-170°	3,80 g
III.	5. 172-174°	1,20 g
	Gesamt:	9,20 g

Nochmals fraktioniert: Kp_{10}

2. + 4.	6. 164-168°	1,65 g
	7. 168-170°	2,95 g
	8. 170-172°	0,60 g
	Gesamt:	5,30 g

Nochmals fraktioniert: Kp_{10}

1.+3.+6.	a) 120-131°	0,45 g
	b) 131-138°	0,55 g
	c) 164-168°	1,90 g
	d) 168-169°	1,00 g
	Gesamt:	3,90 g

Fraktion a) und b) dünnflüssige Öle,

c) und d) dickflüssigere Öle.

Stickstoffbestimmungen der verschiedenen Fraktionen.

Theorie auf Nitril $C_{15}H_{13}N$: 6,76 % N.

	Fraktion b)	Fraktion 7)	Fraktion 5)
angewandt:	0,1337 g	0,1454 g	0,1350 g
gef. t :	18°	18°	18°
p :	714 mm	714 mm	714 mm
v :	1,30 ccm	8,50 ccm	7,30 ccm
N :	1,07 %	6,44 %	5,96 %
d.ist	15,8 %	95,5 %	88,4 % Nitril

Hauptfraktion Kp_{10} 168-170° somit fast 100 % Nitril, doch sind zweifellos N-freie Nebenprodukte vorhanden, die Reindarstellung durch Destillation erschweren.

Verseifung des Nitrils zum Amid: Verseifungsversuch Nach RADZISZEWSKY (B. 18, 335) mit H_2O_2 in alkal. Lösung ergab nur Öl, scheint nicht anzugreifen.

Aus den verschiedenen Versuchen bewährte sich die STÄDEL'sche Verseifung zum Amid am besten. Doch weder zu lange noch zu kurz kochen, da Amid z.T. schon zur Sre. verseift, die als tertiäre Sre. gegen H_2SO_4 sehr empfindlich, oder bei zu kurzem Kochen Amid infolge unveränderten Ausgangsmaterials ölig. Letzterenfalls das Ganze nochmals behandeln. Amidprodukte aus Fraktionsvor- und -nachläufe nur schlecht erstarrend. Als bestes Verfahren: 1 g Nitrilfraktion + 3 ccm Verseifgemisch, ca. 20-25 Min. im Reagensglas am Rückfluß energisch gekocht, erkalten lassen, unter gutem Verrühren langsam ca. 20 ccm Wasser zugeben. Hellbraune

Schmiere erstarrt nach einigem Kratzen plötzlich pulvrig fest. Erstarrtes Rohprodukt abgenutscht, hellbräunlich: 0,87 g. F. 70-80° (Probe mit Soda gekocht usw., meist schon etwas Sre.). Gesamtrohmenge mit ca. 30 ccm verd. Sodalösung 10 Min. gekocht. Ungelöstes schwimmt als braunes zähes Öl herum, erstarrt aber jetzt beim Abkühlen sofort. Abgepresst auf Tonteller 0,60 g, F.87-90° u.s.

Klares alkalisches Filtrat langsam mit verd. Mineralsre. angesäuert, Sre. fällt milchweiss in kleinen quadratischen Tafeln aus: 0,12 g, F. 168-169°.

Umkristallisieren des α-α-Diphenylpropionsäureamids (XXVI): 0,6 g Amid in 3 ccm Bzl. gelöst, filtriert, langsam Pä. (30-50°) zugegeben. Nach 5 ccm Pä. warten bis Kristallisation beginnt. Unter Erwärmen weiter Pä. zugegeben, im ganzen ca. 20 ccm. Amid kristallisiert prachtvoll in farblosen länglichen Kristallplättchen, abgenutscht, mit Kristallisationsgemisch nachgewaschen, im Exsicc. getrocknet: Ausbeute hier 0,35 g. F. 103-104°. Subst. analysenrein, von unveränderl. Sm.

Gewinnung der α-α-Diphenylpropionsre. (BOUVEAULT): 0,7 G Rohamid in starkwandigem Reagensglas in guter Eiskochsalzkühlung mit 3 ccm H_2SO_4 konz. verrührt. Ungefähr 10 Min. rühren bis einheitlich dunkelbraune Masse. Dann aus Tropfrohr unter energischem Rühren sehr langsam Lsg. von 0,7 g $NaNO_2$ in 3,5 ccm W., innerhalb 15-20 Min. eingetropft. Gelbrotbraune Klumpen, die Gasbläschen entwickeln. Zuletzt hellgelbrotes Pulver. Darauf Reagensglas in kleines Becherglas mit kaltem W. eingestellt, langsam angewärmt. Unter Rühren entwickelt Gemisch N_2, besonders bei

60-80°. Produkt zusehends heller, pulvrig flockig, 2-3 Min. auf 100°. Nach Abkühlen etwas Wasser zugeben, gelbbraunes Niederschlag. Das Ganze in kleinem Scheidetrichter ausgeä. bis Ä. farblos. Ä.-Auszug seinerseits mit verd. Sodalsg. erschöpfend ausgeschüttelt. Na-Salzlsg. mit Mineralsre. angesäuert. Sre. fällt schwach gelblich aus, abgesaugt; 0,70 g, F.165-168° u.s. Ein andermal aus 1,10 g Nitrilfraktion 7): 0,95 g Sre. F. 167-169°.

Die α-α-Diphenylpropionsäure ist sehr gut aus verd. Alk. umkristallisierbar, bleibt aber stets gelblich, trotz Kochen mit Tierkohle. Doch aus Eisessig rein weisses Produkt.

Umkristallisation der Säure: 0,97 g Rohsre. in ca. 9 ccm abs.Alk. unter Kochen gelöst, filtriert, kochend mit W. versetzt bis eben Trübung, diese mit wenig Alk. wegnehmen. Beim Abkühlen Sre. in schönen Kristallen schwachgelblich, F. 169-172°. Dieses Produkt in ca. 4 ccm Eisessig gerade kochend gelöst, unfiltriert eiskalt abgesaugt: reinweisses Kristallpulver, F. 171-173°. Nochmals aus Alk. umkristallisiert ist die Sre. vollkommen analysenrein. F.172-173° s.

Eigenschaften der α-α-Diphenylpropionsäure: Sie entsprechen vollkommen den Literaturangaben (s.S.26). Schöne farblose quadratische Tafeln, Würfel. L.l. Ä., Bzl., Chlf. Mässig l. Eisessig in Kälte, l.l. in Hitze.

Mischschmelzpunkt der Säure: Nach BÖTTINGER (B. 14, 1595) Sre. aus Bzl. und Brenztraubensre. synthetisch dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz die synthetische scharf bei 172°. Mischschmelzpunkt: 172-173° s.

Verbrennungen:

Amid. F.103-104° Stickstoffbestimmung.

angew. 0,1152 g gef. t: 19°; p: 706 mm; v: 6,70 ccm

N: 6,32 %

Theorie $C_{15}H_{15}ON$: 6,22 % N.

Säure. F.172-173° angew. 0,1300 g

gef. CO_2: 0,3792 g = 79,58 % C

H_2O: 0,0715 g = 6,16 % H

Theorie $C_{15}H_{15}O_2$: 79,64 % C; 6,19 % H

Untersuchung des Ölvorlaufes: Kp_{10} 131-138°(s.S.70, Fraktion b). Dieser Vorlauf bedeutend dünnflüssiger als Nitril, muss N-freien Körper enthalten. Gesättigt gegen Br in Chlf., Permanganat in stabilisiertem Eisessig, also kein D.-Äthylen. Hlg.-frei, kein Aldehyd.

Verbrennung: angew. 0,1132 g

gef. CO_2: 0,3790 g = 91,34 % C

H_2O: 0,0754 g = 7,45 % H

Vorlauf enthält zweifellos Kwst. H-Gehalt grösser als beim D.-Äthylen, C-Gehalt geringer (dort: 93,28 % 6,72 % H). - Nun hat das as-Diphenyläthan Kp_{12} 136°. Wenn obiger Vorlauf eine ziemlich reine Mischung dieses as-D-äthans und des Nitrils ist, so ergibt eine Rechnung auf Grund der N-Bestimmung von S. 71 einen ungefähren Nitrilgehalt von 15,8 % Nitril.

Berechnung der theoretischen Mischungswerte:

Nitril:	86,92 % C	Diphenyläthan:	92,25 % C
$C_{15}H_{13}N$	6,32 % H	$C_{14}H_{14}$	7,75 % H
	6,76 % N		
vorhanden	15 %	vorhanden	85 %

Theorie der Mischung: 91,46 % C gef. 91,34 % C

7,60 % H 7,45 % H

1.00 % N 1,07 % N

Also im Vorlauf unserer Nitrilfraktion als Nebenprodukt das as-Diphenyläthan (XXIX).

Untersuchung der Schmiererückstände (S): N-haltig, wenige Kristalle scheiden sich beim Stehen aus. Base nicht vorhanden, ebenso keine Fuxhsinreaktion. Mit Pä. verrührt, kristallisiert aus Gelöstem bei langsamen Abdunsten etwas aus. Ungelöstes ist dicke, starre Schmiere, die auch nach langem Stehen nicht kristall.

Triphenyläthylen: Darst. HELL und WIEGAND, B.37, 1431, aus Benzylchlorid + Benzophenon nach GRIGNARD. F.67-68°.

Versuch: 20 g Triphenyläthylen; 7 g = 10 ccm HCN;
20 g Bzl.; 11 g $AlCl_3$
Ausführung des Versuchs genau wie letzter D.-äthylen-Versuch. Beim Einbringen des $AlCl_3$ Lsg. langsam grünlich, dann tiefdunkelchromgrün. Farbe reiner und dunkler als beim D.-Körper. Nach 5 Stdn. Gemisch dickflüssig. Über Nacht stehen lassen, Schichttrennung. In 100 g Eis zersetzt. Im Scheidetrichter Bzl. abgetrennt, sauer auschloroformiert, beides getr. Neutrale Auszüge kein Rückstand. Saure Auszüge: aus Bzl. 9,45 g, aus Chlf. 9,75 g, gesamt 19,20 g gleichartiges gelbrotes dickflüssiges Öl. Die Gesamtmenge erstarrte beim Kratzen quantitativ und war vollkommen N-frei. Bzl.-Rückstand F. 63-67°. L.l. Alk., schwerer Ä., entfärbt Permanganat in stab. Eisessig, Br. in Chlf. Umkristallisiert aus Alk., F. 67-68°.

Mischschmelzpunkt mit Ausgangsmaterial: F.67-68°

Monophenyläthylen-Styrol: Darst. [illegible]UN, B.54,618, aus Äthylbenzol + 2 Br_2 --> Dibromäthylbenzol + 2 HBr --> --> + Mg ---> Styrol. Kp_{712} 141-142° .

Versuch: 3 g Styrol; 2,7 g = 4 ccm HCN; 10 g Bzl.; 4,5 g $AlCl_3$.

Ausführung wie stets. Gemisch nach ½ Std. rot, nach 1 Std. chromsäurerot, kein Umschlag in grün. Zersetzt in 40 g Eis, sauer ausohloroformiert. Neutraler Auszug kein Rückstand. Braunroter saurer Auszug ergab Schmiere, im Vakuum glasig spröde erstarrend: 3,00 g. Zwischenphase des Produktes zu langen Fäden ausziehbar (KRONSTEIN, B.35, 4153). Abdestilliertes Lösungsmittel enthielt kein Styrol, Br.!

Eigenschaften des Produktes: Gesättigt gegen Br., N-frei, geruchlos, keinen Schmelzpunkt: Sintern ca. 94°, Zusammenfliessen 98-103°, bei 120° Bläschen. In Bzl. gelöst, fiel es durch Alk. wieder flockig aus (STOBBE, A. 271, 259; 409, 1. LEBEDEW, C. 1914, I, 1402; 1918,II,523

Destillation des Produktes: 1,5 g destilliert, bei ca. 100° flüssig, bei 140-160° Aufblähen, erst bei 320-340° begann ein Öl abzudestillieren. Dieses Destillat nochmals destilliert: 0,95 g scharf bei 142-144° übergehendes Öl. Dies ist Styrol. (Geruch; Br_2 usw.)

Stilben-symm. Diphenyläthylen: Darst. SCHMIDLIN u. BANUS, B. 45, 3199, aus Benzaldehyd + Benzylmagnesiumchlorid. Die in Literatur nur ungenügend angegebene Wasserabspaltung am besten folgendermassen: Carbinol in gerade zur Lösung in Hitze nötiger Menge (1½ fach) Essigsäureanhydrid 5 Stdn. am Rückfluss gekocht, abdestilliert, Vorlauf bis 300° noch mehrmals vorfraktioniert, stets bis 300°. Alle höher siedenden Mengen mit erstem Haupt-

lauf vereinigt. Stilben fast rein 300-310° übergehend. - Ausbeute auf diese Weise sehr gut, doch muss man genau die Angaben von SCHMIDLIN in Mengenverhältnissen befolgen. 60 g Benzylchlorid ergaben 80 g Carbinolkörper, daraus 40 g Rohstilben. Einmal aus sehr wenig Bzl. umkrist. F. 115°, dann aus Alk. F. 124-125°. Reinst 19 g, prachtvoll schuppiger, rein weisser Körper.

1.Versuch: 9 g Stilben; 6 ccm HCN; 25 g CS_2; 7 g $AlCl_3$
Dieser Versuch in Schwefelkohlenstoff ausgeführt (s. Versuche am Cyclohexen). Versuch in scharfer Kühlung, bei Zugabe des $AlCl_3$ keine Farbänderung. Nach 6 Stdn., stets in Eiskühlung gehalten, Gemisch zersetzt. Alles im sauren Ä.: 7,95 g krist. Körper, F. 121-124° u.s. Umkristallisiert im Misch-Sm. als Stilben erkannt. - Also bei guter Kühlung keine Reaktion.

2.Versuch: Mengen wie oben, nur statt CS_2 15 g Bzl.
Stilben nicht ganz im Bzl. gelöst. In Eiskühlung bei Einbringen des $AlCl_3$ keine Farbänderung. Nach 4 Stdn. fest gewordenes Produkt aus Kühlung entfernt. Beim Wärmerwerden deutliche Gelbfärbung und bei 30° angewärmt beginnt beträchtliche HCl-Entwicklung. Unten orange Öltropfen im flüssigen Gemisch. Nach 6 Stdn. HCl-Entwicklung aufgehört, Gemisch stark orangerot, unten hellere Emulsion. Eiszersetzt eigelb. Zuerst mit Bzl. ausgeschüttelt, dann auschloroformiert. (Ausä. nicht möglich, da Bzl.-Proben mit Ä. Ausfällung). Beide Auszüge vereinigt, kurz $AlCl_2$, dann Na_2SO_4 getr. Neutraler Auszug nur geringe Spur zähflüssiges Harz. - Saurer Auszug 9,2 g dickflüssiges, gelbbraunes, klares Öl. - Dieses mit ca. 100 ccm Pä. gut verrührt. Bleibt schwach gelbliches Pulver ungelöst, das abgesaugt in

Reibschale nochmals mit Pä. verrieben wird: 1,05 g

Körper A: schwach Hlg.-haltig; F. 118-122° u.s., 85° sint. Beträchtlich N-haltig; Hlg. ionogen; ziemlich löslich heiss Alk., beim Abkühlen stets wieder amorph ausfallend; l.l. Essigester, Bzl., Chlf.; u.l. W., HCl; 1:1, Ä., Pä. - Es scheint sich um salzsaures Salz einer schwachen Base zu handeln.

Freimachen einer Base: 0,70 g Subst. in wenig Sodalsg. aufgeschlämmt, mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt. ca. 25 % des Körpers im Ä. ungelöst. Braungelber Ä. mit K_2CO_3 getr. 0,47 g gelbbraunes Öl im Exsicc. braunrot erstarrend.

Eigenschaften der Base: Geruch basisch; l.l. Ä. abs.; mit äther. HCl amorphes Chlorhydrat. Dieses hat F. 150° s.u.s. 115-120° sint., 168° Bläschen. - L.l.Eisessig, Bzl., Chlf., Pä.; Hlg.-frei. - In wenig Eisessig gelöst, eisgekühlt, Tropfen sehr verd.Natriumnitritlsg. zugeben, bleibt Jodreaktion, also kein Amin.

Verseifungsversuche der Base: Mit konz.Hcl gekocht, nicht alles gelöst. Lsg. abgegossen, NaOH alkalisch: kein Basengeruch, doch scharfer Geruch ähnlich Phenylacetaldehyd. - Gleichen typischen Geruch gibt Base mit H_2SO_4 konz. verrührt, dann langsam mit Eis verd., sauer ausgeä., kaum Rückstand, doch deutliche Fuchsinreaktion. - Versuche einer Benzoylverbindung misslangen.

Verbrennung der Base: N-Bestimmung.

angew. 0,0888 g gef. p: 707 mm; t: 24°; v: 5,1 ccm

N: 6,14 %

Theorie auf	XXXV	$C_{15}H_{13}N$	6,76 % N
	XXXVI	$C_{15}H_{15}NO$	6,22 % N

Jedenfalls N-Verhältnis 1:1 Kwst. Doch ist kein Rückschluss auf eine bestimmte Formulierung zu ziehen.

Untersuchung des Pä.-löslichen Stilbenproduktes:
7,90 g hellgelbes, klares, mittelflüssiges Öl von terpentinartigem Geruch. Hlg.-frei; N-Spuren. Bei Normaldruck destillierbar, dabei dunkler färbend. Schwer löslich kaltem Alk., besser in heissem, doch beim Abkühlen nur ölig erstarrend; l.l. Chlf., Ä., Pä.

Vakuumfraktionierung: (10 mm) Schon bei Bad 100° dunkler färbend. Bis 210° erhitzt, geht kein Tropfen über. Dann wenig, das im Schwertkolbenhals sofort erstarrte. Erst bei Bad 287° siedet Kolbeninhalt auf und es destillierte bis Bad 298° gelboranges Harz über: 4,8 g erstarrte klar bernsteingelbe Masse, spröd. Völlig N-frei. - Es muss sich also beim Destillieren Umwandlung vollzogen haben. - Der aus Alk. kommende Körper ist zuerst ölig, kristallisiert aber nach längerem Stehen sehr schön: 1 g amorpher Körper in 30 ccm sied.Alk. gelöst, mit Tierkohle 15 Min. gekocht, filtriert, beim Abkühlen geimpft. ca. 3 Tg. kalt stehen gelassen. Prachtvoll weisse, feine Kristallprismen: F. 106-108°. Nochmals umkristallisiert: F. 108-117°. Sm. ändert sich nicht mehr.

Misch-Sm. mit Stilben: Stilben: F. 122-124°.
Mischung: 84-108°

Es ist also sicher kein Stilben mehr, auch Kristalle anders, gegen Permanganat in stab. Eisessig beständig.

Chromsäureoxydation: 0,03 g Subst. in wenig stab. Eisessig gelöst, mit Lsg. von ca. 0,04 g Chromsäure in 1:1 verd. Eisessig versetzt, kurz gekocht. Nur langsam Grünfärbung, dann wie üblich behandelt. Weisse Körper: F. 68-75° s.u.s. Dieser mit Sodalsg. gekocht, ergibt wenig Säure: F. ca. 70-80°, doch keine Benzoesre. - Ein zweiter Versuch 5 Min. gekocht nur Säurespuren.

Verbrennung des Stilbenproduktes: angew. 20,590 mg

gef. CO_2: 70,190 mg = 93,00 % C

H_2O: 12,060 mg = 6,55 % H

Theorie auf Stilben: $C_{14}H_{12}$: 93,28 % C; 6,55 % H.

Also ein $(C_{14}H_{12})_x$ oder Isomeres.

Daten von Körpern $C_{14}H_{12}$: Isostilben Kp_{13} 139-145°; Phenanthren F. 100°; Kp 340; Fluoren: F.114°; Anthrazendihydrid F. 107-108°.

Cyclohexen: Erste Versuche mit ihm ergaben, dass wir es hier mit einem völlig anderen Reaktionsverlauf zu tun haben müssen. Alles schien in undefinierbare Schmieren überzugehen. So ergab u.a. ein Versuch mit $AlCl_3$, der nachher auf 40° angewärmt wurde, nur zähe, harzige Schmiere. Zwei Versuche in Ä., der eine mit $ZnCl_2$, der andere mit $AlCl_3$, gaben beträchtliche Mengen Cyclohexen zurück.

1. Versuch: 5 g Cyclohexen; 25 g Ä.; 2 g $ZnCl_3$; 7 ccm HCN

Reaktion in Eiskühlung, nach 4 Stdn. wieder Formimidchlorid-Ausscheidung, über Nacht bei Normaltemperatur. Bei Eiszersetzung Ä. gesondert geschüttelt. Er gab nach Trocknen beim Destillieren 1,7 g Cyclohexen reinst zurück. Zersetzte Reaktionsmasse ausgeä., nur Spuren von Rückstand. Abdestillierter Ä. roch stark nach Cyclohexen und entfärbte Brom.

2. Versuch: 5 g C.; 25 g Ä.; 7,5 g $AlCl_3$; 5 ccm HCN.

Lösung in Eiskühlung mit $AlCl_3$ versetzt, langsam rotbraun, keine Schichttrennung, Formimidchlorid Ausscheidung. Zersetzt, ausgeä., Ä. verdampft entfärbt Br, Cyclohexengeruch. Als Rückstand Spuren terpenartiges

Öl, nachdem 1,1 g Cyclohexen abdestilliert war.

Alle späteren Versuche in Bzl. mit $AlCl_3$ ausgeführt, einer auch in CS_2 mit $AlCl_3$.

3. Versuch: 3 g C.; 5 ccm HCN; 10 g Bzl.; 5,3 $AlCl_3$

Einleiten der HCl in gekühltes Gemisch: Rotfärbung, bei Zugeben des $AlCl_3$ dunkel schmutzigbraun. Stehen über Nacht. Zersetzen der flüssigen Masse mit 40 g Eis. Bzl.-Schicht gesondert, sauer und neutral ausgeä., neutral auschloroformiert. Rückstand 2,1 g aus Bzl., Spuren im saueren Ä., nicht in Neutralauszügen. Abdest. Bzl. entfärbte kein Brom.

Vakuumdestillation:

I. Kp_{20-30} 45-55° dünnfl. farbl.Öl, terpentinartig riechend, N-frei, Hlg.-haltig.

II. Kp_{10} Bad 100-230°.

Bei Bad ca. 150 traten Dämpfe auf, wohl Zersetzung. Langsam wenige Öltropfen destillieren, dann dickflüssig grünlichgelbbraune Schmiere, teils erstarrend. Dieses unerquickliche Destillat war N- und Hlg.-haltig, Hlg.-ionogen. Mit W. dest. terpenartiger Geruch, mit NaOH stark basischer. Teil mit verd. HCl gekocht, grösstenteils gelöst. Wd.-destilliert, ausgeä. usw., keine Fuchsin-, keine Fehling-Reaktion. - Anscheinend Zersetzung eines Salzes, doch alles Cyclohexen verändert.

4. Versuch: 15 g C.; 22 ccm HCN; 50 g Bzl.; 26,0 g $AlCl_3$.

In Eiskühlung erst 3/4 Std. stark mit HCl gesättigt, dann langsam unter stärkster Kühlung $AlCl_3$ eingebracht, deutliche starke HCl-Adsorption. In 200 g Eis zersetzt und wie oben extrahiert: Aus Bzl. 9,80 g, aus saurem Chlf. 4,70 g, d.i. gesamt 14,50 g.

Reaktion der gleichartigen Fraktion: In Ä. fester Rückstand ungelöst, braungelb. Gelöster Teil mit

äther. HCl-Fällung. Wieder Bzl.-lösl., mit Ä. ausfällbar. Bzl.-Lsg. mit W. ausgeschüttelt, wässr.Auszug auf Zugabe von Soda Trübung, die in Ä. geht. Mit verd. HCl gekocht, dann mit NaOH alkalisch: typischer, stark basischer Geruch.

Versuche zur Gewinnung und Abtrennung einer Base: 1.) Ausschütteln einer Bzl-Lsg. mit W. und verd. HCl: 9,5 g Rohöl in 2 ccm Bzl. gelöst, mehrmals mit W. (gesamt ca. 120 ccm), dann mit 15 proz. HCl (gesamt 130 g) ausgeschüttelt. Auszüge mit Ä. ausgeschüttelt, mit Soda alkalisch, Trübung. Ausgeä.: 1,50 g rotbraunes, klares Öl, nitrilartiger Geruch. - Diese Methode schlecht, da ausgeschütteltes Bzl. immer noch Ausfällung mit Ä.

2.) Ausschütteln der Bzl.-Lsg. mit Soda-Lsg.: es gelang so nicht Bzl. Hlg.-frei zu bekommen. - Ergebnis nachher erklärlich. - Von jetzt an alle Versuche nach Methode 3), doch können obige beide vielleicht doch angewendet werden, da jetzt einzelne Komponenten des Rohgemisches bekannt sind. 1) gibt wohl Gemisch von Formylkörper und wenig Cyclohexylamin.

3.) Behandlung mit methylalk. KOH: 3,3 g Rohprodukt in 20 ccm Methylalk. gelöst, langsam tropfenweise in ¼ Std. methylalk. KOH (4 ccm 3 n-KOH) zugeben, bis Lsg. dauernd alkalisch. KCl ausgeschieden, bei Zimmertemp. 2 Stdn. stehen, dann mit W. verdünnen, ausä. Nur langsam Rotfärbung in Ä., getr. mit K_2CO_3: 2,20 g rotbraunes, dünnfl., schwach Hlg.-haltiges Öl. Mit äther. HCl roter, flockiger Niederschlag. Mit verd. HCl gekocht wenig terpenartiges Öl flüchtig, mit NaOH alkalisch, typischer stark basischer Geruch.

Vakuumdestillation dieses Öles: Kp_{10}

I.	20-36°	dünnfl.	0,1 g
II.	127-34°	nitrilart.	0,7 g
III.	134-37°	dickfl.	0,5 g

Gesamt: 1,3 g

Bad bis 205°. Im Kolben braunschwarzer, beim Abkühlen schellackartig erstarrter Rückstand.

Fraktion II und III untersucht: gaben gleiche Reaktionen wir Rohprodukt, es muss schwache Base vorhanden sein, öliges Chlorhydrat aus Ä., in verd. HCl fast ganz lösl., wieder wenig aromatisch riechendes Öl Wd.-flüchtig und alkalisch gemachte HCl-Lsg. dann heftigen Basengeruch, fast wie NH_3.

Stickstoffbestimmung der Fraktion III:

angew. 0,1442 g

gef.: t: 22°; p: 709 mm; v: 15,0 ccm = 11,04 %N

Umgefähres Verhältnis 1 N : 1 Cyclohexen, 1 Imin, z.B. $C_7H_{11}N$ hätte 12,9 % N. Doch Produkt noch nicht rein. Da Kochen mit verd. (1:1) HCl anscheinend Veränderung der Substanz hervorruft, so wurde ein

Verseifungsversuch mit HCl gemacht: 0,2 g Öl mit 2 ccm 20 proz. HCl versetzt. Beim Zugeben starke Rauchbildung, Öl trüb gelöst. Nach kurzem Kochen am Rückfluss Lösung klar, wenig ungelöstes Öl. Mit etwas W. abgedampft, bis Wd.-flüchtiges weg, eingeengt, filtriert, und auf Wb., zuletzt im Exsikkator eingedunstet. Nach energischem Trocknen über KOH 0,2 g fast farbl., kristallisierter Körper. Dieser mit Ä. mehrmals dekantiert, in wenig Alk. gelöst, - zur Trennung von ev. NH_4Cl - eingedampft. Fast rein weisse Kristallmasse. - Der neue Körper N- und Hlg.-haltig, Hlg. stark ionogen; gesättigt gegen Br in Chlf. Sm. sehr schlecht: 140° sint., 160-170° schmelzen. - Anscheinend HCl-Salz einer starken Base, da mit KOH

starker Basengeruch. Umkristallisiert aus Methylalk. + Äther: glänzende flache Prismen: F. 193° u.s.

5. Versuch: 15 g Cyclohexen, genau wie Vers. 4. Rückstand 15 g rotbraunes Öl. Davon je 7 g gesondert weiter verarbeitet:

1.) Abspaltung mit methylalk. KOH: 7 g in 30 ccm Methylalk., in Eiskühlung mit 6 ccm 3 n-KOH in Methylalk. in ½ Std. langsam versetzt. Bei Zimmertemp. 2 Stdn. stehen lassen. Prod. noch Hlg.-haltig.

Fraktionierung:

Kp_{715}	a)	42-50°	riecht nach NH_3 - Lakmus blau.
	b)	58-60°	" " " " "
	c)	80-82°	Bad 100-150°
Kp_{10}	I.	40-110°	
	II.	136-139°	1,4 g
Kp_1	III.	160-180°	Bad 200-300°. Nur wenige stark gelbbraune Tropfen, Zersetzung.

Jedenfalls hat der spröd erstarrende Rückstand nichts im Hochvakuum Flüchtiges.

Nochmalige Fraktionierung von II: 1,40 g

Kp_{10}	II.	1)	132-134°	farblose, fast Hlg.- 0,7 g
		2)	135-136°	frei Öle 0,6 g

Verbrennung von II 2): angew. 0,1404 g

gef. CO_2: 0,3440 g = 66,84 % C

H_2O: 0,1257 g = 10,02 % H

Verbrennung wie auch N-Bestimmung von Seite 83 stimmten schon gut auf nachher bewiesenen Formylkörper $C_7H_{13}ON$: 66,09 % C; 10,31 % H; 11,07 % N.

2.) Nochmals 7 g Rohöl aus Versuch 5): Behandlung mit KOH wie vorhin, doch diesmal sehr starker Überschuss an KOH (25 ccm). Bei Zimmertemp. 6 Stdn. stehen lassen. Prod. wieder Hlg-haltig: 6,2 g. - Beim Abdestillieren des Methylalk. typisch basischer Geruch.

Fraktionierung:

Kp_{10}	I.	40-120°	riecht stark basisch	0,3 g
	II.	136-137°	" nitrilartig	1,4 g

Rückstand wie immer 3,2 g, rd. 50 % vom Rohprodukt. Also trotz stärkerer Behandlung mit KOH gleiche Ausbeute. - - Verseifungsversuche der Fraktion II mit HCl ergab recht reines Basenchlorhydrat. Die Base erwies sich als sehr starke primäre aliphatische Base. Zuerst wurde Benzylamin vermutet, doch ergab recht scharfer Sm. 199-201°, dass es dieses Chlorhydrat: F. 255° nicht sein kann.

6. Hauptversuch: 30 g C; 30 ccm HCN; 100 g Bzl.; 52 g $AlCl_3$. Versuch in schärfster Kühlung, bei 0° über Nacht stehen lassen. Bzl- und saurer Chlf.-Auszug Na_2SO_4 getr. Gesamtrückstand in 120 ccm Methylalk. gelöst, langsam in Kühlung mit 50 ccm methylalk. KOH versetzt, 5 Stdn. bei Zimmertemp. stehen lassen, KCl und gelblich trübes Öl abgeschieden.

Fraktionierung des Produktes:

Kp_{10}	I.	50- 72°	Hlg.-haltig	stark.	
	II.	80-100°	"	mässig	3,2 g
	III.	100-132°	"	schwach	2,7 g
	IV.	132-140°	-frei		4,2 g
	V.	140-141°	"		2,0 g

Rückstand 14,8 g schwarz, spröd, bei 100-150° langsam erweichend und lange Fäden ziehend. Wohl stark zersetztes hochpolymeres Gemisch.

Salzsäurebehandlung von III - V: 8,9 g mit 30 ccm 20 proz. HCl übergossen, in kleinem Rundkolben kurz am Rückfluss gekocht. Darauf erschöpfend Wd.-destilliert, wässr. Destillat ausgeä., $CaCl_2$ getr.: 2,8 g klares schwach gelbliches Öl.
Destillationsrückstand an HCl-Base ergab 6,05 g Rohprodukt.

Untersuchung des Wd.-destillierten Öles:

Destillation: Kp_{10} I. 103-105° 0,9 g
II. 105-106° 1,3 g
III. 106° 0,3 g

sehr wenig schmieriger Rückstand.

Eigenschaften des Öls: Kp_{10} 105-6° N-frei, Hlg.-frei, gesättigt gegen Br., keine Fuchsinreaktion. Farbl., klares, dünnfl. Öl von sehr stark aromatischem Geruch, bes. in Verd. Destillation bei Normaldruck glatt möglich. Terpenartiger Geruch gibt Erklärung für den schon immer beobachteten Terpengeruch.

Siedepunkt nach EMICH: Kp_{710} 231°.

Verbrennung: angew. 0,1144 g

gef. CO_2: 0,3760 g = 89,66 % C

H_2O: 0,1055 g = 10,32 % H

Theorie auf Phenylcyclohexan $C_{12}H_{16}$: 89,93 % C; 10,07 % H.

Weitere Mengen Phenylcyclohexan sind sicher noch in Fraktion II Kp_{10} 80-100° vorhanden.

Zur Identifizierung unserer Base wurde aus salzsaurem Salz F. 199-201° eine

Basenfreimachung vorgenommen: 0,6 g salzsaures Salz in wenig W. gelöst, filtriert. Unter äusserer Kühlung Zutropfen von konz. KOH ca. 3 ccm, dann noch festes Stück KOH zugeben. Base als braune Ölschicht sofort ausgeä. Ä. mit KOH getr. Vorsichtig abdestilliert des Ä. Dabei intensiver Geruch nach NH_3 (nach MARKOWNIKOFF, A. 302, 22, typische Eigenschaft des Cyclohexylamins).

Destillation der Base: Kp_{714} 130-132° Base destillierte ohne Vorlauf und Rückstand.

Eigenschaften der Base: sehr scharfer, typisch an Salzgurken erinnernder, NH_3-ähnlicher, seifiger Geruch. Sehr starke Base, zieht begierig CO_2 an, greift stark Kork und Gummi an. Salzsaures Salz aus Ä. rein weiss: F. 194-196° u.s. Rohprodukt des Chlorhydrats aus 96 proz.Alk. und dann aus Alk.-Ä. umkristallisiert: rein weisse seidige Prismen, F. 202-203°.

Eigenschaften des Chlorhydrats: mit $NaNO_2$-Lsg. (1 Tropfen sehr verd.) versetzt, entwickelt sich N_2, als primäre Base. Base fällt erst auf Alkali aus, nicht mit Soda. Salz l.l. W., Alk.

Halogentitration des Salzes (VOLHARD):

angew. 0,0873 g gef. 7,96 ccm n/10 $AgNO_3$ faktorfrei
-1,54 ccm n/10 NH_4CNS "

6,42 ccm n/10 $AgNO_3$ = 26,00 % Cl

Theorie auf $C_6H_{13}N \cdot HCl$: 26,15 % Cl

Benzoylverbindung: 0,6 g HCl-Salz. Basenfreimachung wie oben, freie Base nach A. 305, 22 mit Benzoylchlorid + Soda + KOH nach SCHOTTEN-BAUMANN behandelt. Umkristallisieren aus verd. Alk.: prächtige rein weisse Nadeln, F. 146-148,5° s.

Misch-Sm. mit synth. Cyclohexylamin: Alle Löslichkeitsverhältnisse, Kristallformen usw. gleich.

Chlorhydrat: synth. F. 203-204°
gef. F. 202-203° Mischung F.201.203°

Benzoylverb.: synth. F. 148,5°
gef. F. 147-148,5° Mischung F.147-148,5°

Somit ist unsere Base das Cyclohexylamin.

Um ev. Hlg.-haltige Zwischenprodukte etc. zu fassen, nochmals versucht:

7. Versuch: Mengen wir bei Versuch 6. Ausführung in sehr starker Eis-Kochsalzkühlung, bis zur Zersetzung

nach 6 Stdn. darin gehalten. Gemisch bedeutend heller geblieben. Bzl. auf Wb. abgedampft, zuletzt im Vak. Diesmal Aufarbeitung abgeändert: Gesamtmenge Rohprodukt mit abs.Ä. angerührt. (Waschä. nachher untersucht, s.S.91) Halbfester Anteil ungelöst, der nicht mehr in Bzl. löslich! Schon beim Stehen, resp. Abdampfen hat sich Veränderung vollzogen. Gesamtmenge des Ungelösten sofort im Exsikkator im Vakuum schaumig erstarrend. Dieses feste, hellgelbbraune Produkt zerfliesst an der Luft sofort zu gelborgangem Öl. 12,0 g festes Produkt. - Mit W. verrührt, rotbraunes Öl, wovon ein Teil in W. in Lsg. geht: Trübung mit NaOH, also Base. Mit $AgNO_3$ AgCl, also salzsaures Salz.

Umlagerung des Ä.-unlöslichen Prod. mit W.:
11 g in ca. 25 ccm W. gebracht und verrührt, zu rotbraunem Öl zerfliessend, das auf W. schwamm. Mehrmals ausgeä. Braunroter Ä.-Extrakt ungetrocknet abgegossen, liess plötzlich Kristalle ausfallen. Auf Kratzen mehr gelbbrauner kristallisierter Körper. 2 Stdn. stehen in Eis, abgenutscht, trocken: 1,1 g . - Es erwies sich als salzsaures Salz der Base B: Lange feine Nadeln, im Mikroskop nicht einheitlich, Öltröpfchen dazwischen, ferner einzelne kurze dicke Prismen (Cyclohexylaminchlorhydrat!). Fast weisse Substanz, luftbeständig. F. 242-244°. Gasentwicklung. 215° sint. Stark Hlg.-haltig, ionogen. Kein anorg. Rückst., schwer lösl. W. - Hydrolyse, da schwache Base. Stark HCl-saure Lsg. filtriert, mit Soda oder KOH feste amorphe Base.

Darstellung der Base B: 0,3 g Salz in ca. 5 ccm W. aufgeschlämmt, Sodalsg. zugeben bis alkalisch, ausä., K_2CO_3 trocknen: 0,13 g farbl.Öl, im Vak. rasch

erstarrend, F. 118-120° u.s. 114° sint.

Eigenschaften der Base B: Lange Nadeln, schwer l. W., mässig Ä., l.l. Alk. Schwache Base, Gesättigt gegen Permanganat in verd.Alk. - Umkristallisieren: in wenig Alk. gelöst, filtriert, in Eiskochsalzmisch. farbl.Prismen. F. 120-122°.

Versuch zur ev. Überführung von Base B in Cyclohexylamin: 0,1 g salzsaures B mit 2 ccm 20 proz. HCl 2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Äusserlich keine Veränderung, Salz ungelöst. Nach Abkühlen absaugen: 0,09 g gänzlich unverändertes Material: F. 236-240° (Mischprobe).- Salzsaure Lsg. auf dem Wb. eingedampft, Spuren verschmierter Kristalle. Diese mit KOH Basengeruch, aber nicht Cyclohexylamin. - Base B ist somit kein Zwischenprodukt zum Cyclohexylamin, lässt sich nicht in dasselbe überführen.

Verbrennung der Base B: Mikrobest. Frl.THALER.

1) u. 2) angew. 4,003; 4,006 mg

gef. CO_2: 10,27; 10,19 mg = 69,97; 69,37 % C

H_2O 3,97; 3,64 mg = 11,09; 10,16 % H

3) Stickstoffbest. angew. 4,176 mg

gef. t: 23°; p: 710 mm; v: 0,453 ccm. = 11,68 % N.

Werte geben keinen Anhalt für Formulierung. Ausserdem Subst. mit CaO geglüht, deutlich Hlg.-Spuren, also nicht rein. Doch ist Verhältnis 1 N : 1 Cyclohexen.

Rotbrauner Ä.-Extrakt, aus dem Chlorhydrat der Base B ausfiel, auf 1/3 im Vak. eingedampft. Dabei fiel nichts aus. Getrocknet, eingedampft, 4,1 g dickflüssiges rotes Öl. Dieses nicht untersucht, wohl gleiche Produkte, wie im ersten Ä.

Wässriger Teil der Wasserumlagerung von S. 88. Stark sauer und stark Cl-haltig. Mit NaOH dicke weisse Flocken, gekocht basischer Geruch.

Ausfällen der Base C: Gesamtlsg. mit starker NaOH bis Beendigung der Fällung versetzt, weissgelber flockiger Niederschlag, getrocknet 1,20 g C_1.
Wässr. Filtrat mit festem KOH stark alkalisch, fällt weisser fester Körper, abgesaugt auf Jenaer Glasfilter: 2,6 g C_2. - - Filtrat ausgeä., enthielt 0,06 g Cyclohexylamin. (Geruch, Chlorhydrat F.197-199°.)

Untersuchung der Base C_1: Im Mikroskop amorphe Masse. Sm.: 95 sint., 200° Zusammenfallen - kein Schmelzen. Hlg.-frei auf Pt-Blech geglüht, viel weisser anorg. Rückstand: CaO. (Rohbenzol kurz mit $CaCl_2$ getr. !).

Ausfällen des Calciums: ca. 0,1 g in verd.Essigsäure gelöst, mit Oxalsre. versetzt, filtriert. Filtrat mit KOH flockige Base, die ausgeä., schwach gelbliches Öl gab, das nach kurzer Zeit zu langen Nadeln erstarrte. F. 95-100°. 90° sint. - -
Da C_2 noch mehr anorg. Rückst., C_1 und C_2 gemeinsam im Soxhlet mit Ä. 2 Stdn. extrahiert: Extrakt 0,6 g gelbes Öl, bald in langen Nadeln büschelförmig erstarrend:

Eigenschaften der Base C: L.l. Alk., Ä., Pä. Schwer l.W. Im Gegensatz zu Base B bedeutend stärker, löst sich glatt in verd. Essigsre. Umkrist. in verd. Alk., Pä. misslang, dagegen aus wenig Alk. nach einigem Stehen dicke, farbl. Prismen. F. 103-104°.

Versuch zur ev. Überführung der Base C in Cyclohexylamin: 0,2 g Base mit 2 ccm 20 proz. HCl versetzt. Base glatt gelöst. 20 Min. am Rückfluss gekocht, ausgeä., da etwas braune Schmiere gebildet, filtriert,

eingedampft: schmierige Kristalle. Gelöst in Alk., gefällt mit Ä., krist. nur erste Anteile. - F.162-166°. - Der Rest ölig braun. Salzsaures Rohprod. mässig Alk. und W. löslich. (Unterschied zum Cyclohexylaminsalz. Ferner aus Lsg. des Salzes Base schon mit verd. NaOH stets fest ausfallend. Base C in Stärke zwischen Base B und Cyclohexylamin.

Wiederholtes Umkrist. des C-Chlorhydrats aus Alk.-Ä. erbrachte rein weisse Präparate: flache durchsichtige, aber uneinheitliche Prismen. Sm. u.s. Fraktionierte Kristallisation eines schon zweimal umkristallisierten Produktes: 1.) F. 166-172° s.u.s. sint.163°
2.) F. 161-164° u.s. " 158°
3.) F. 160-163° u.s. " 158°

Base C also noch weniger rein zu gewinnen, als Base B, daher keine Analyse. Auch sie ist kein Zwischenprodukt der Cyclohexylaminbildung.

Waschäther der Ätherverrührung (s.S. 88): im Vak. verdampft, 11 g rotes, mittelflüssiges Öl, schwach fluoreszierend, N- und Hlg.-haltig. Keine Fällung mit äther. HCl.

Vakuumdestillation von 2 g:

I.	Kp_{45}	60°	farbl.,	dünnfl.	Öl Hlg.	0,56 g
II.	Kp_{24}	49°	"	"	" "	0,36 g
III.	Kp_{10}	100-105°	"	"	" frei	0,40 g
IV.	Kp_{10}	132-138°	"	"	" "	0,50 g
					Gesamt:	1,76 g

Es ist das sonst auch aufgetretene Gemisch. 0,25 g Rückstand, also weniger als sonst, weil Reaktionsgemisch stärker und bis zum Schluss gekühlt wurde. Ferner ist das Öl von S. 89, 4,1 g dickflüssig und ergab bei Destillation grossen Rückstand, dort also Hauptschmiere.

Überführung der Fraktion IV in Cyclohexylaminchlorhydrat: 0,35 g mit 4 ccm 20 proz. HCl verseift. F. 193-199°. 0,29 g. (Misch-Sm.).

Um für Phenylcyclohexanbildung über Chlorcyclohexan Beweis zu erbringen, Versuch in CS_2. Zugleich Reindarstellung und Beweis des Formylcyclohexylamins.

8. Versuch: 20 g C; 20 ccm HCn; 100 g CS_2; 34 g $AlCl_3$.

Cyclohexen gelöst in CS_2, aber HCN als obere Schicht ungelöst. In starker Eiskochsalzkühlung HCl eingeleitet. Trotz einstündigem Einleiten keine Veränderung, HCN-Schicht blieb, HCl nicht adsorbiert. Nun wurde langsam $AlCl_3$ zugebracht, sofort erscheint unter der HCN-Schicht farblose Kristallbildung, die bald verschwand. Gemisch kräftig geschüttelt, HCl wird energisch adsorbiert, je mehr $AlCl_3$ eingebracht. Obere Schicht langsam trübe, schwerer, sank nach unten. Nach 4 Stdn. ganzes Gemisch fast farbloser Kristallbrei. Gemisch stets in schärfster Kühlung, nach 6 Stdn. eiszersetzt. Extrakte: CS_2 orange 11,5 g (A); Chloroform orange 8,5 g (B); Ä. neutral 0,7 g(C). Alle im Vak. verdampft, verhalten sich gleich: mit Pä. wenig ölige Ausfällung, stark Hlg.-haltig, mit 20 proz. HCl gekocht und mit NaOH dann Cyclohexylamingeruch.

Quant. Best. des ionogenen Cl im Rohprodukt:

Produkte A und B in Ä. gelöst, mit verd. Hlg.-freier Sodalsg. erschöpfend ausgeschüttelt. Auszüge auf 200 ccm aufgefüllt, nach VOLHARD titriert.

	A angew. 10,638 g		B angew. 8,454 g		
	je 25 ccm von 200 ccm verbrauchten:				
n/10 $AgNO_3$:	4,03	3,99	7,71	7,65	ccm
d.i. Cl :	0,0146	0,0142	0,0274	0,0272	g
Gesamt :	0,1144	0,1131	0,2184	0,2172	g
% Cl :	1,07	1,06	2,59	2,57	

Ergebnis: Bei Gehalt an Formylcyclohexylamin-chlorhydrat von gesamt ca. 23,5 % Cl hätten wir in A ca. 4,5 %, in B. ca. 11 % Formylkörper als Chlorhydrat. Entweder Formylkörper stark hydrolysiert im Extrakt oder er lagert sich durch Sodalsg. nur ungenügend aus N-cyclohexylformimidclorid um. Für letzteres sprechen nachherige Befunde. - Sodabehandelte Produkte geben klare, weinrote stark Hlg.-haltige Öle, jetzt restlos in Ä. löslich, und geben mit alk. Kali kein KCl. A: 7,50 g; B: 7,50 g. (Chlorcyclohexan wohl teilweise schon abdest.)

Vakuumfraktion eines Teiles von A: 3,80 g

I. Kp_{30} 48-56° farbl., dünnfl. Terpentin-ger. 2,55 g

II. Kp_{10} ohne Innentemp. Bad 70-100° 0,30 g

Von Bad 70° an fiel Thermometer, Rückst. braune dickflüssige Schmiere, N-haltig.

Destillation der Fraktion I: 2,50 g

Kp_{715} 1) 140-142° 0,83 g
2) 142° 1,53 g
3) 142,5° 0,15 g
kein Rückstand
2,49 g

Alle sind klare, farbl. völlig N-freie, stark Hlg.-haltige Öle. Stechender Geruch.

Es ist also das Chlorcyclohexan Kp_{750} 142°.

Oben beschriebener Schmiererückstand, nur bis 100° erhitzt, nicht mehr glatt in Ä. lösl., und mit alk. KOH KCl-Bildung. Schon unter 100° Umlagerung zum Formylkörper, Daher 0,9 g Rückstand mit methylalk. KOH behandelt, über Nacht stehen lassen. Lsg. typisch nach Cyclohexylamin riechend. Als Endprodukt 0,95 g:

Vakuumdestillation dieses Öles:

I. Kp_{30} Bad 30-100° farbl.Öl, C-hexylamin ! 0,10 g

II. Kp_{10} 131-140° Formylkörper ! 0,40 g

Rückstand ca. 0,4 g, Bad bis 190°. Von Bad ca. 110° deutliche Dunklerfärbung. Bad 152° Formylkörper.

Aus 20 g Cyclohexen somit an reinstem Formylkörper 5,60 g = 18 % d.Th. gewonnen. Beim CS_2-Versuch nur ca. 4 g = 20 % Schmiere erhalten.

Um Reaktionsmechanismus der HCl-Umwandlung des Formylkörpers aufzuklären, wurde noch der

Nachweis der Ameisensäure bei Cyclohexylamin-Bildung gebracht: 1 g Formylkörper mit 3 ccm W. übergossen. Kristalle zerflossen zu farblosem Öl, das im W. ungelöst. Darauf tropfenweise konz. HCl, gesamt 6 ccm. Durch HCl und Anwärmen Öl glatt gelöst. Lsg. 15 Min. gekocht, dann vorsichtig abdestilliert, noch 1-2 mal mit 6 ccm W. Destillationsprobe fast neutralisiert mit Soda, dann $HgCl_2$ versetzt. Beim Kochen nach 1-2 Min. Hg_2Cl_2 (Mikroskop, blinder Versuch). Hauptmenge des Destillats vorsichtig mit Soda abgestumpft, ganz schwach sauer (Lakmus-Kurkuma), vorsichtig abdestilliert. Destillat drei Fraktionen, alle drei stark lakmussauer, doch kein HCl. Alle reduzieren $HgCl_2$. Mit fester Soda fast neutralisiert, eingedampft, Rückstand mit wenig $AgNO_3$-Lsg. übergossen: völlige Schwarzfärbung, die nicht mehr in NH_3 löslich. - Jedesmal Parallelvers. mit Ameisensre.

Untersuchung der Destillationsvorläufe Kp 70-100°
Versuch der Verseifung eines ev. Nitrils: 0,3 g mit 2 ccm H_2SO_4-Gemisch nach STÄDEL gekocht. Teil schwach braun färbend gelöst, ungelöst farbl. Öl. ca. 3 Min. gekocht, Gemisch intensiven SO_2-Geruch. Verdünnen mit W. und ausä. Braunschwarzes Öl intensiv nach Phenylcyclohexan riechend, Nitrilgeruch verschwunden. Mit Sodalsg. erhitzt, ausgeä., alkal. Lsg. angesäuert: keine Spur von Sre. Dafür im Ä. 0,2 g Cyclohexylbenzol.

H_2SO_4-Reaktionslsg. wenig Cyclohexylamin. Vorlauf somit hauptsächlich Phenylcyclohexan, wenig Formylkörper. - Menge des letzteren: 1 g Ölvorlauf wie sonst verseift. Ausgeä. 0,7 g Kwst. Salzrückstand 0,2 g, umkrist.: F. 202-204°. - Misch-Sm. - Somit 75 % Kohlenwasserstoff und 25 % Formylkörper.

Untersuchung der nicht flüchtigen Rückstandsschmiere (hier aus CS_2-Versuch): 1,6 g erstarrtes Produkt in 25 ccm Ä., Trübung. Lsg. dann mit gesamt 20 ccm 5 proz. Sodalsg. erschöpfend ausgeschüttelt. Ä.-Lsg. dunkelrot, K_2CO_3 getr. - Sodaauszug auf 25 ccm aufgefüllt, 10 ccm VOLHARD titriert: 1,50 ccm n/10 $AgNO_3$. Berechnet 13,6 mg Cl in 25 ccm. Danach 0,89 % ionogenes Hlg. Also wenig Salz. - - Getrocknete Ä.-Lsg. im Vak. verdampft: dickflüssiges braunrotes, nach Formylkörper riechendes, stark Hlg.-haltiges Öl. Dieses mit 2 ccm W. versetzt, 2 ccm HCl konz. zugegeben, löste sich teilweise. 15 Min. Rückfluss gekocht, ausä. des teilweise erstarrten rotbraunes Öles. Teil (ß) löste sich, grösste Teil Ä.-unlösl., erstarrte braungelb (δ). - -

α) wässriger Teil 0,3 g verschmierte Kristalle, umkrist. F. 199-200° - Cyclohexylaminchlorhydrat.

ß) Ä.-Auszug nach Stehen wieder Niederschlag: 0,05 g fast reinweisses, ionogenes Cl enthaltendes Pulver. F. 212-217° u.s. - Wohl Base B aus Versuch 7. - Ä. verdampft, 0,25 g roterstarrtes, Hlg.-haltiges Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

δ) Erstarrtes Rohprodukt 0,65 g, stark ionogenes Hlg., kein Sm.,schwer lösl. Ä., NaOH gekocht basischer Geruch. Wohl Base (ev. C): in Sodalsg. Ä.-lösl. Aus Ä. dunkel

rotbraune Hlg.-haltige Schmiere.
Damit wurden die Untersuchungen am Cyclohexen abgebrochen.

Die HÖSCH'sche Synthese.

Acetessigester: (jeder Versuch doppelt, ergab gleiche Resultate)

1. Versuch: 7 g Ac.; 3 g Acetonitril; 25 ccm Ä.; 2 g $ZnCl_2$
Reaktion bei Zimmertemp., nach 3 Stdn. $ZnCl_2$ gelöst. Ausser Gelbfärbung nach 5 Stdn. keine Änderung, nach 8 Stdn. kristallisierter Niederschlag. Dieser Zn-haltig, sehr hygroskopisch, kein Acetessigester, keine $FeCl_3$-Reaktion, wohl $ZnCl_2$. Gesamtmenge eiszersetzt, mit Ä. ausgeschüttelt. A saurer Auszug (Na_2SO_4 getr.): 4,7 g gelbl. Öl. B neutraler Auszug: 0,5 g Öl. In beiden keine Spur eines Imins, beide identisch, N-frei. Im Vak. fraktioniert: Kp_{10} 67-68° 2,6 g Acetessigester reinst.

2. Versuch: in Bzl. 7 g Acet; 3 g Acetonitril;
7 g $AlCl_3$; 10 g Bzl.
Acetessigester in Bzl. eisgekühlt, mit $AlCl_3$ versetzt, dann Zugabe des Acetonitrils. Beim Eintropfen erschien zuerst weisse dicke Trübung, die sich jedoch wieder löste. In die schwach trübe Lsg. bei Zimmertemp. HCl eingeleitet. Nach Stehen über Nacht keine Schichttrennung, Lsg. grüngelb schmutzig trüb. Mit Eis zersetzt, Bzl.-Auszug, saurer Ä., neutraler Auszug. Letzterer kein Rückstand, Hauptmenge in Bzl., nur wenig (1 g) im Ä.

Fraktionierung: Kp_{12} I. 42-66° 0,6 g
II. 66-67° 3,8 g
III. 67-70° 0,2 g
IV. 70-144° nur wenig.

I-III nochmals fraktioniert: 4,6 g Kp_{10} 67-68° reinster Acetessigester ($FeCl_3$-Reaktion usw.).

Interessehalber wurde blinder Versuch mit gleichen Mengen Acetessigester und gleicher Aufarbeitung vorgenommen. Es konnte so aus 7 g Acetessigester 5,2 g reinst wieder aufgefunden werden.

Acetylaceton:

Versuch: 5 g Acetylaceton; 3 g Acetonitril; 7 g $AlCl_3$; 10 g Bzl.

Versetzen in Eiskühlung mit $AlCl_3$ usw., ganze Reaktion in Eiskühlung. Über Nacht zu grünlichbraunem Kuchen erstarrt. Eiszersetzung. Saurer Auszug: 2,1 g Öl, Acetylaceton Kp_{736} 138-140°. - Neutraler Ä. 0,20 g feste Substanz, ölig verschmiert. - Neutrales Chlf.: 0,95 g feste Substanz. - Beide neutrale Auszüge enthielten krist. Substanz. Diese war Hlg.- und N-frei; l.l. Chlf.; l. Ä.; schwer l. Pä. Umkrist. aus Alk.: gelblichorange, schöne klare Tafeln, F. 190° (2 mal umkrist. konst.). - - Mit W. gekocht, Geruch nach Acetylaceton, mit NH_3 dann $Al(OH)_3$. Stimmte vollkommen mit Angaben von COMBES (C.r. 108, 406) über das Aluminium-Acetylaceton überein.

LEBENSLAUF.

Ich, Eugen Theodor August Dorrer, bin geboren am 23. Februar 1902 zu Ludwigshafen-Rhein als Sohn des Chemikers Dr. August Dorrer. Von 1911 - 1918 besuchte ich das Realgymnasium I zu Mannheim, dann infolge des Franzoseneinmarsches in der Pfalz 1918 bis 1919 das Realgymnasium zu Stuttgart. 1919 kehrte ich wieder in die Mannheimer Anstalt zurück, woselbst ich Juli 1920 das Zeugnis der Reife erhielt. Im Herbst 1920 bezog ich die Universität Würzburg und arbeitete dort qualitativ im Laboratorium der angewandten Chemie unter Professor WEINLAND. Herbst 1921 siedelte ich nach Freiburg-Breisgau über und arbeitete von da an unter Professor H.WIELAND, Professor R.SCHWARZ und Professor LECHER. Im April 1923 legte ich dort die erste, im Juli 1924 die zweite Verbandsprüfung ab. Meine Dissertation begann ich Ende Juli 1924 unter Professor WIELAND, arbeitete zwei Semester in Freiburg und übersiedelte im Winter 1925 mit Geheimrat WIELAND nach München.